

Una breve introducción a la cristalografía

Alfredo Gómez Rodríguez
Instituto de Física y Facultad de Ingeniería, U.N.A.M.

Marzo 2008

Índice general

Prefacio	VII
Introducción	IX
1. Redes	1
1.1. Conceptos básicos.	1
1.1.1. Redes no primitivas.	2
1.2. Cristales.	4
1.2.1. red fcc y su primitiva.	5
1.2.2. red bcc y su primitiva.	5
1.3. Planos cristalinos.	6
1.4. Estructuras típicas.	8
1.4.1. hexagonal compacta (hcp)	8
1.4.2. Cúbica FCC.	9
1.4.3. Cloruro de sodio.	9
1.4.4. Cloruro de Cesio.	10
1.4.5. Diamante	10
1.4.6. Sulfuro de Zinc	11
2. Redes Recíprocas.	15
2.1. La red recíproca	15
2.1.1. La red recíproca de un cristal F (centrado en las caras) . . .	19
2.1.2. Red recíproca de un cristal I (centrado en el cuerpo) . . .	20
2.1.3. Red recíproca de un cristal C (centrado en la cara C) . . .	20
3. Grupos de simetría.	21
3.1. Simetría	21
3.1.1. concepto de simetría	21
3.1.2. tipos de simetría cristalina.	21
3.1.3. La restricción cristalográfica.	23
3.1.4. Redes en dos dimensiones.	23
3.1.5. grupos puntuales y espaciales bidimensionales.	25
3.1.6. redes tridimensionales.	26

4. Difracción.	29
4.0.7. El experimento de difracción	29
4.1. La rejilla de difracción	31
4.2. El cristal tridimensional	32
4.2.1. La ecuación fundamental	33
4.2.2. La construcción de Ewald.	33
4.2.3. La ley de Bragg	33
4.2.4. Aproximando la esfera de Ewald con un plano	35
4.3. Zonas de Brillouin	36
4.3.1. zonas de Brillouin y difracción.	37
5. Funciones en redes	39
5.1. Periodicidad	39
5.2. Funciones periódicas en una dimensión.	40
5.3. Funciones periódicas en tres dimensiones.	40
5.4. Funciones periódicas en una red.	41
6. Tópicos avanzados.	43
6.1. Propiedades algebraicas de las redes	43
6.1.1. Redes en \mathbb{R}^3	43
6.1.2. Propiedades generales de las redes	44
6.1.3. Cambio de base	44
6.1.4. Direcciones reticulares	45
6.2. El tensor métrico.	46
6.2.1. La matriz de estructura.	49
6.2.2. Conversiones entre representaciones.	50
A. Ejercicios	51
Agradecimientos	53

Dedicatoria.

Dedico este librito a Yolanda

Prefacio

¡Oh no, otra introducción a la cristalografía!

Bueno, al menos ésta es en español y no se trata de una traducción; el autor es parlante nativo del chilango.

El autor es tan maleta con las figuras que de no ser por el Dr. David Romeu, quien elaboró todas las figuras en el presente texto, no habría ni una sola ilustración. Gracias.

Lo anterior explica porqué esta presentación está muy cargada hacia la descripción matemática, sobre todo en términos de vectores y álgebra lineal. Después de todo estas notas no son un sustituto para los maravillosos textos, como el de Kittell, que abundan en el mercado.

Introducción

Muchos materiales se presentan en forma de cristales. El término proviene del griego “krystallos”, que significa hielo.

Más adelante veremos que lo que caracteriza a los cristales es el arreglo periódico de sus átomos constituyentes; sin embargo mucho antes de que se estableciera la teoría atómica ya se hablaba de cristales. Típicamente los cristales se caracterizan por tener formas externas, llamadas “hábitos”, con caras (o facetas) planas y frecuentemente formando poliedros regulares.

Las caras suelen tener entre ellas ciertos ángulos característicos (ley de la constancia de los ángulos) y sólo ciertas orientaciones de las caras son posibles (ley de los índices racionales).

A veces los cristales pueden ser cortados únicamente a lo largo de caras planas, estos cortes se llaman clivajes o exfoliaciones.

En las siguientes páginas hablaremos de estas y otras propiedades de los cristales en términos del arreglo de los átomos.

Cabe aclarar que en el lenguaje ordinario se aplica el término cristal a los vidrios, los cuales no son cristales en el sentido técnico que aquí daremos al vocablo. Los vidrios se consideran más bien líquidos sobreenfriados.

Capítulo 1

Redes

1.1. Conceptos básicos.

Considere tres vectores \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} linealmente independientes (es decir tales que el volumen V del paralelepípedo generado por ellos es diferente de cero, también quiere decir que los vectores no son coplanares). La red (red de Bravais) generada por \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} es el conjunto

$$L = \{P \mid P = h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c}\}$$

donde h , k , y l son enteros.

El paralelepípedo generado por \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} recibe el nombre de celda unidad, debe pensarse como un ladrillo básico que genera, al trasladarlo por vectores de la red, toda la red.

El volumen de la celda unidad puede calcularse simplemente en base a

$$V = \hat{a} \cdot \hat{b} \times \hat{c}$$

fórmula que puede derivarse recordando que el volumen de un paralelepípedo es el área de la base por la altura.

Los vectores \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} reciben el nombre de ejes cristalinos y sus tamaños $a = |\hat{a}|$, $b = |\hat{b}|$ y $c = |\hat{c}|$ son los parámetros de red. Los ángulos interaxiales son los ángulos entre los ejes cristalinos y normalmente se definen como

$$\begin{aligned}\alpha &= \sphericalangle \hat{b}, \hat{c} \\ \beta &= \sphericalangle \hat{a}, \hat{c} \\ \gamma &= \sphericalangle \hat{a}, \hat{b}\end{aligned}$$

que es fácil de memorizar (ver la figura 1.1). Una mnemotécnica útil es pensar que α , β y γ son los equivalentes griegos de a , b y c de modo que las fórmulas anteriores siempre tienen una a , una b y una c pero una de ellas será griega.

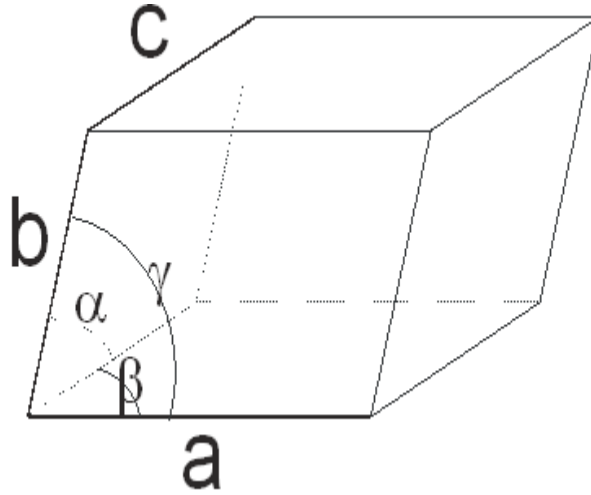


Figura 1.1: Ilustración de una celda unidad. Se muestran los ejes cristalinicos y los correspondientes ángulos interaxiales.

Cuando sea obvio del contexto cuáles son los ejes cristalinicos escribiremos simplemente $[hkl]$ para denotar

$$[hkl] = h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c}$$

y si h , k , y l son enteros entonces $[hkl]$ será un punto de la red. En este último caso se dirá que h , k , y l son los índices de Miller del punto P de la red (donde $P = h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c}$) y también se usarán para indicar una dirección cristalográfica. Frecuentemente (cuando sólo nos interesa la dirección) se dividen los tres números por su máximo común denominador y h , k , y l son número primos relativos.

Nótese que para una red dada, la elección de los vectores \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} y, consecuentemente, de la celda unitaria, no es única, como se ilustra en la figura 1.2.

1.1.1. Redes no primitivas.

A veces resulta conveniente definir las redes de modo que haya puntos de las redes no sólo en los vértices de la celda unidad sino también adentro, en este caso tenemos una celda no primitiva. Cuando sólo hay puntos en los vértices de la celda unidad diremos que se trata de una celda primitiva.

El ejemplo mas sencillo de celda no primitiva es la celda centrada en el cuerpo (que se denota por la letra I). En este caso los vectores de la red son los que tienen la forma

$$h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c}$$

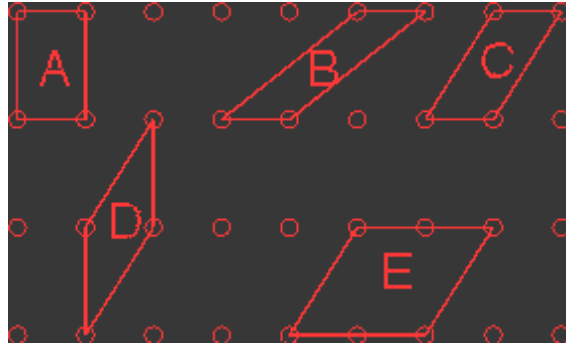


Figura 1.2: Ilustración de cómo una misma red puede ser generada mediante diferentes elecciones de vectores y celdas unitarias.

junto con los de la forma

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\hat{a} + \frac{1}{2}\hat{b} + \frac{1}{2}\hat{c} + h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c} \\ &= \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right] + [hkl] \end{aligned}$$

o sea lo que resulta de repetir el paralelepípedo que tiene un punto en su centro (vea el problema #1).

Análogamente tenemos celdas centradas en las caras (F) con puntos en

$$\begin{aligned} & [hkl] \\ & \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right] + [hkl] \\ & \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right] + [hkl] \\ & \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right] + [hkl] \end{aligned}$$

(y en las otras tres caras, que omitimos pues aparecerán al apilar los paralelepípedos), celdas centradas en A con puntos en

$$\begin{aligned} & [hkl] \\ & \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right] + [hkl] \end{aligned}$$

o centradas en B con puntos en

$$\begin{aligned} & [hkl] \\ & \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right] + [hkl] \end{aligned}$$

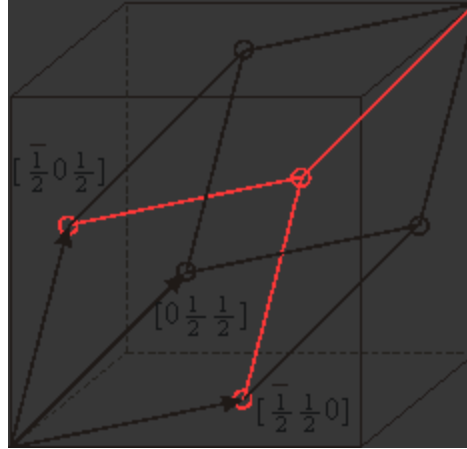


Figura 1.3: Celda no primitiva cúbica centrada en las caras. Con líneas más gruesas se indica una posible celda primitiva.

o centradas en C con puntos en

$$\begin{aligned} & [hkl] \\ & \left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right] + [hkl] \end{aligned}$$

(ver la figura 1.3)

1.2. Cristales.

Si asociamos con cada punto de una red un grupo de átomos entonces tenemos un cristal. Ese grupo de átomos se llama *base* y puede consistir de un sólo átomo o de muchos (como ocurre en los cristales de virus o de ADN).

Esquemáticamente

$$\text{cristal} = \text{red} + \text{base}$$

Una ilustración en dos dimensiones que, aunque poco realista, permite mostrar este concepto se presenta en la figura 1.4.

En la figura 1.4 se muestra una red primitiva en dos dimensiones y la base consiste en el triángulo. Nótese que la elección de la celda unidad no es única e incluso pueden tomarse celdas no primitivas para el mismo cristal, esto se ejemplifica en la figura 1.5.

En esta figura la celda no es primitiva, contiene dos puntos de la red por celda; de hecho es una celda centrada.

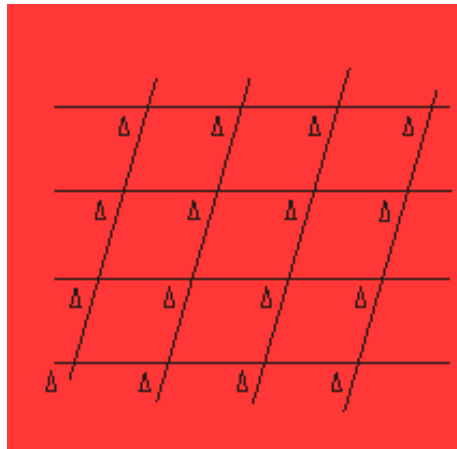


Figura 1.4: Representación esquemática de un cristal en dos dimensiones. Nótese que el cristal consiste de una red (con todo y celda unidad) y una base (los triángulos, en este caso, que representan conjuntos de átomos)

1.2.1. red fcc y su primitiva.

Dada una red no primitiva siempre es posible elegir una red primitiva que dé lugar al mismo cristal.

Por ejemplo en la red FCC es fácil ver cuál sería su celda primitiva. Tomemos vectores que van del origen a las mitades de las caras. Así

$$a' = \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right]$$

$$b' = \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]$$

$$c' = \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right]$$

forman una celda primitiva. Los vectores tienen el mismo tamaño y la celda es romboedral. Dejamos al lector el problema de indagar las correspondientes celdas primitivas para las celdas A, B y C.

Hemos de notar que, cuando usamos una red de tipo F, las posiciones reticulares serán todas de la forma

$$\left[\frac{h}{2} \frac{k}{2} \frac{l}{2} \right]$$

donde h , k y l son enteros y $h + k + l$ es par. Esto se puede demostrar fácilmente usando la celda primitiva y luego pasando a la no primitiva.

1.2.2. red bcc y su primitiva.

En este caso una celda primitiva se construye con los vectores que van del origen (un vértice del cubo) a los sitios vecinos que están en el centro del cubo,

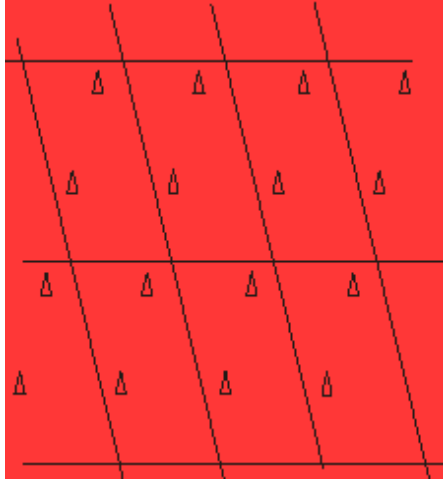


Figura 1.5: Mismo cristal que en la figura anterior, pero ahora la celda se ha elegido con una base de dos triángulos. Se trata de una celda no primitiva (hay un punto reticular en cada vértice y uno en el centro de la celda)

así

$$a' = \left[\begin{array}{c} 1 \ 1 \ \bar{1} \\ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \end{array} \right]$$

$$b' = \left[\begin{array}{c} \bar{1} \ 1 \ 1 \\ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \end{array} \right]$$

$$c' = \left[\begin{array}{c} 1 \ \bar{1} \ 1 \\ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \end{array} \right]$$

y aprovechamos para mencionar que, en cristalografía, los signos menos suelen ponerse arriba de la cifra, como en $\frac{\bar{1}}{2}$ que significa $-\frac{1}{2}$.

Hemos de notar que, cuando usamos una red de tipo I, las posiciones reticulares serán todas de la forma

$$\left[\begin{array}{c} h \ k \ l \\ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \end{array} \right]$$

donde h , k y l son enteros y son todos pares o todos nones. Esto se puede demostrar fácilmente usando la celda primitiva y luego pasando a la no primitiva.

1.3. Planos cristalinos.

Ya hemos visto que una dirección cristalográfica (la dirección de una recta que contiene al menos dos puntos de la red) se especifica por los índices de Miller $[hkl]$. Ahora veremos el análogo para planos cristalográficos (un sinónimo de planos cristalinos). Estos son planos que contienen al menos tres puntos no colineales de la red.

Para especificar un plano se hace lo siguiente:

1) hay que ver donde intersecciona el plano a los ejes cristalinicos, suponga que los intersecciona en $x\hat{a}$, $y\hat{b}$ y $z\hat{c}$. Si no intersecciona algùn o algunos ejes diremos que los intersecciona en ∞ .

2) forme los recíprocos de estas intersecciones $1/x$, $1/y$ y $1/z$ (tome el recíproco de ∞ como 0).

3) se puede demostrar (lo bosquejaremos mas adelante al estudiar la red recíproca) que hay enteros u , v , y w que estàn en la misma proporciòn que $1/x$, $1/y$ y $1/z$. El plano se indica mediante los índices de Miller (uvw) . Todo esto ser muestra en forma esquemática en la figura 1.6.

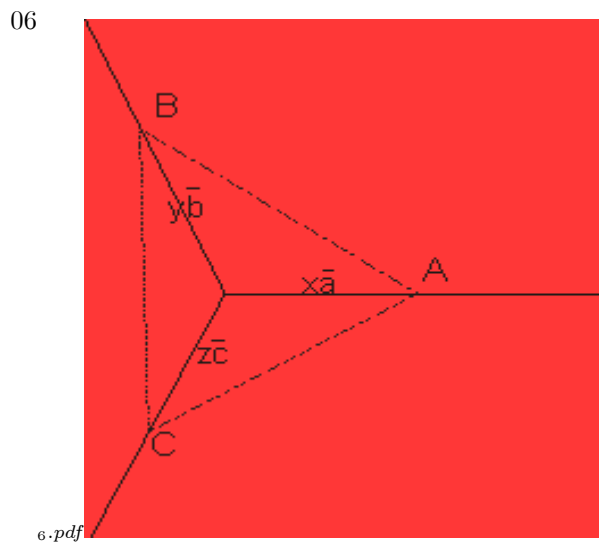


Figura 1.6: Representaciòn de un plano que intersecciona los ejes coordenados.

En la figura 1.7 se pueden ver varios ejemplos que ilustran esta tÈcnica de los índices.

Nota: en cristalografìa se acostumbra indicar el negativo de un índice poniendo el signo arriba del número, así -5 se escribirá $\bar{5}$.

Nota: una direcciòn específica se denota por $[hkl]$ y el conjunto de todas las direcciones equivalentes a ésta (por simetría) se denota por $\langle hkl \rangle$. Un plano determinado es (uvw) en tanto que la clase de todos los planos equivalentes a éste por simetría es $\{uvw\}$.

07

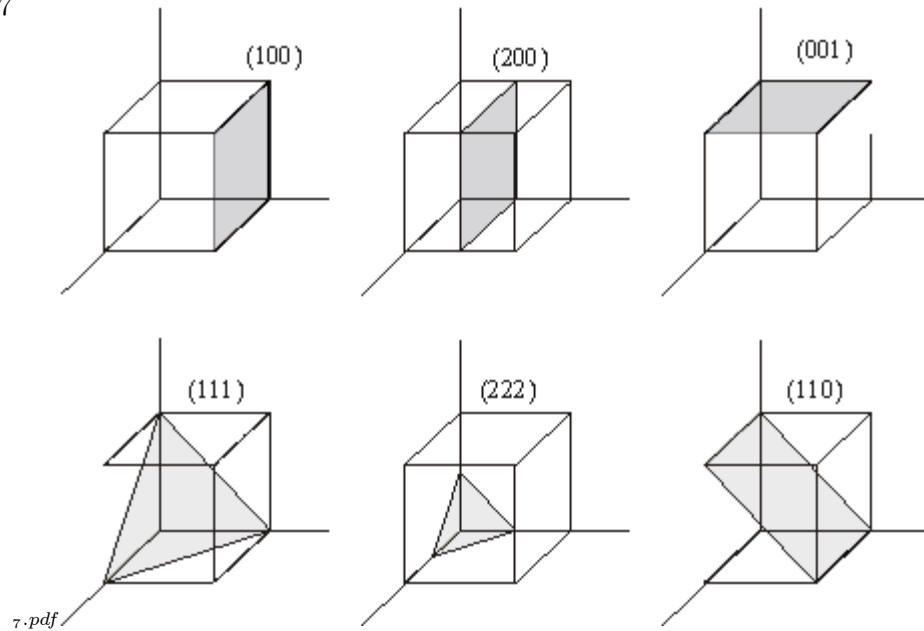


Figura 1.7: Ilustración de diversos planos y sus índices de Miller.

1.4. Estructuras típicas.

1.4.1. hexagonal compacta (hcp)

Considere un arreglo hexagonal bidimensional de átomos, como el de la figura 1.8.

Ahora coloque encima de este arreglo otro igual pero poniendo los nuevos átomos sobre los huecos dejados por la primera capa. A estas dos capas las llamaremos A y B (ver figura 1.9)

Una tercera capa puede escogerse de dos maneras distintas. Una de esas maneras consiste en colocar la capa tres exactamente arriba de la A. Con ello si seguimos apilando capas tendremos una secuencia ABABAB...

El arreglo resultante se llama estructura hexagonal compacta y es la estructura adoptada por muchos metales. La red de Bravais es hexagonal y puede pensarse como la estructura resultante de tener una base con dos átomos cuyas coordenadas son

$$\begin{bmatrix} 000 \\ \frac{2}{3} \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} \frac{2}{3} \end{bmatrix}$$

La estructura HCP es una estructura compacta en el sentido de que logra una gran eficiencia en el empaquetamiento, si ponemos esferas en cada sitio

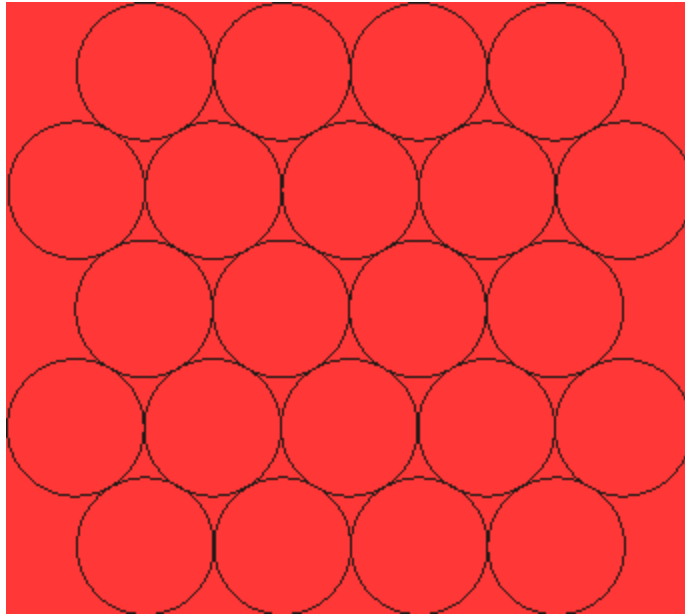


Figura 1.8: Un arreglo compacto de círculos en un plano.

atómico del mayor radio posible sin que se traslapen lograremos una fracción de volumen ocupado de 0.74. Su apariencia se ilustra en la figura 1.10.

1.4.2. Cúbica FCC.

Esta estructura ya la hemos descrito anteriormente, pero ahora la veremos desde un punto de vista diferente. Retornemos a las capas hexagonales A y B descritas en el apartado anterior. Una tercera capa puede ponerse no en la posición A sino en una posición diferente tanto de A como de B y que llamaremos C. El apilamiento será ahora ABCABC.....como se muestra en la figura 1.11.

La relación entre las estructuras cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta se podrá apreciar en las figura 1.12.

1.4.3. Cloruro de sodio.

Estructura FCC con una base

$$Na \rightarrow [000]$$

$$Cl \rightarrow \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]$$

Ver la parte izquierda de la figura 1.13.

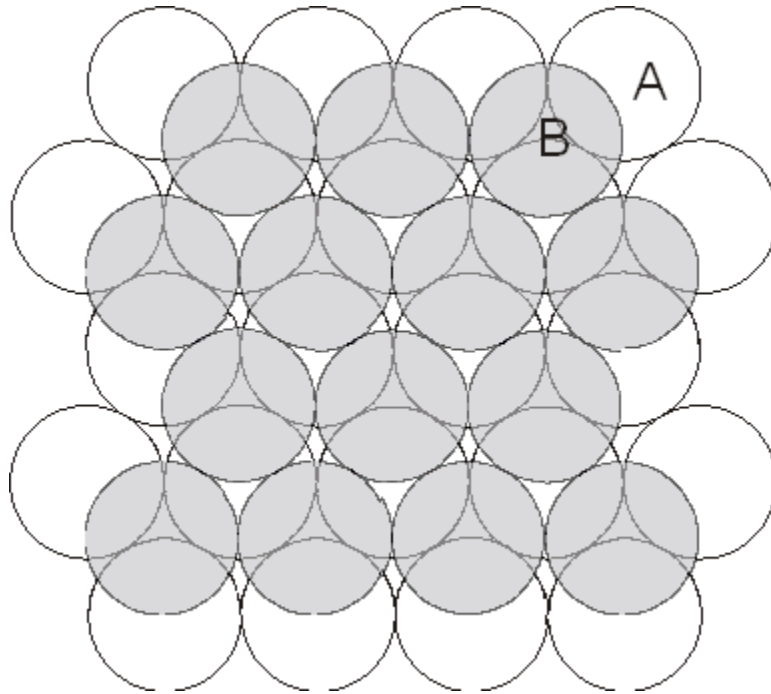


Figura 1.9: Ilustración de dos capas compactas yuxtapuestas.

1.4.4. Cloruro de Cesio.

Estructura cúbica simple (P) con una base

$$Cs \rightarrow [000]$$

$$Cl \rightarrow \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]$$

Se parece a la estructura cúbica I pero aquí el átomo de enmedio del cubo es de otra especie (ver porción derecha de la figura 1.13).

1.4.5. Diamante

Estructura cúbica FCC con una base de átomos de carbono dada por

$$[000]$$

$$\left[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right]$$

(vea la figura 1.14 A)

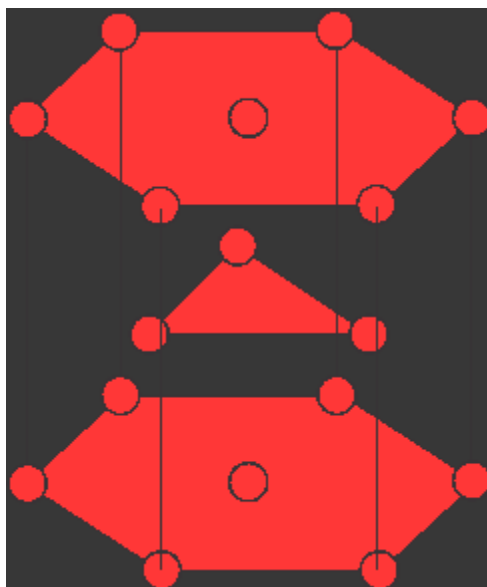


Figura 1.10: Ilustración de la celda unidad de la estructura hexagonal compacta

1.4.6. Sulfuro de Zinc

Se parece bastante a la del diamante como se apreciará del hecho de que la estructura es FCC con una base

$$Zn \rightarrow [000]$$

$$S \rightarrow \left[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right]$$

(ver parte la figura 1.14 B).

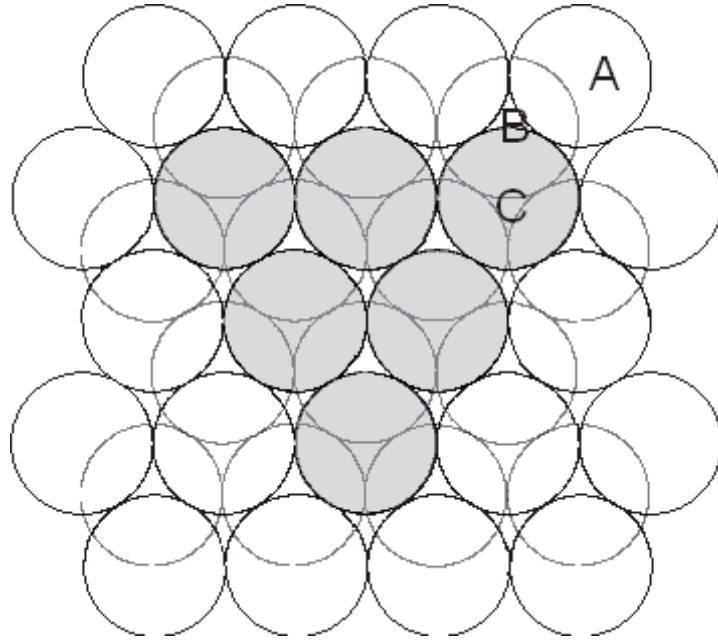


Figura 1.11: Cuando el apilamiento es tal que la tercera capa no coincide con la primera tenemos la estructura cúbica centrada en las caras. Se dice, en este caso, que el apilamiento es ABCABC...

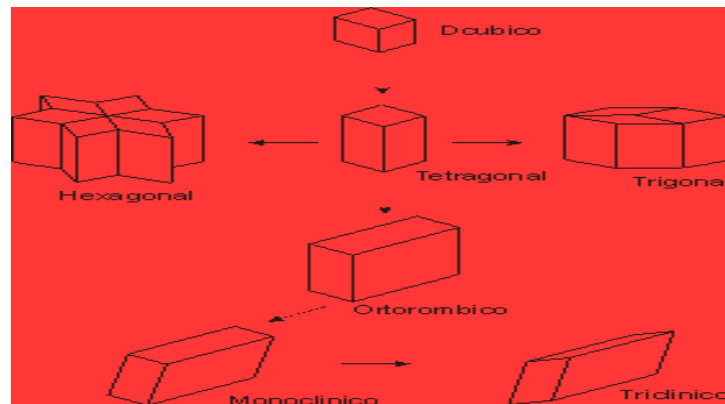


Figura 1.12: Comparación entre la estructura hexagonal compacta y la estructura cúbica centrada en las caras.

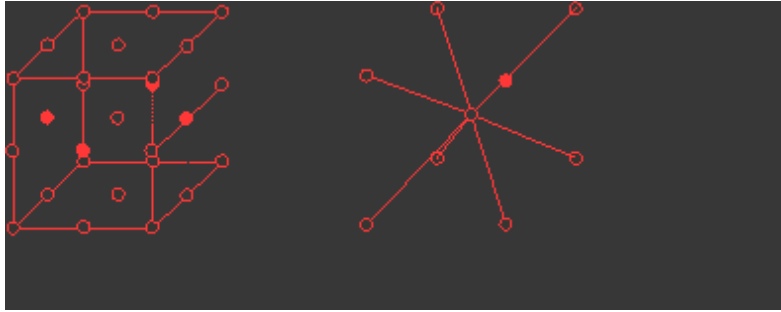


Figura 1.13: Estructura del Cloruro de sodio (izquierda) y del cloruro de cesio (derecha). A pesar del parecido, not que una es centrada en las caras y la otra es primitiva.

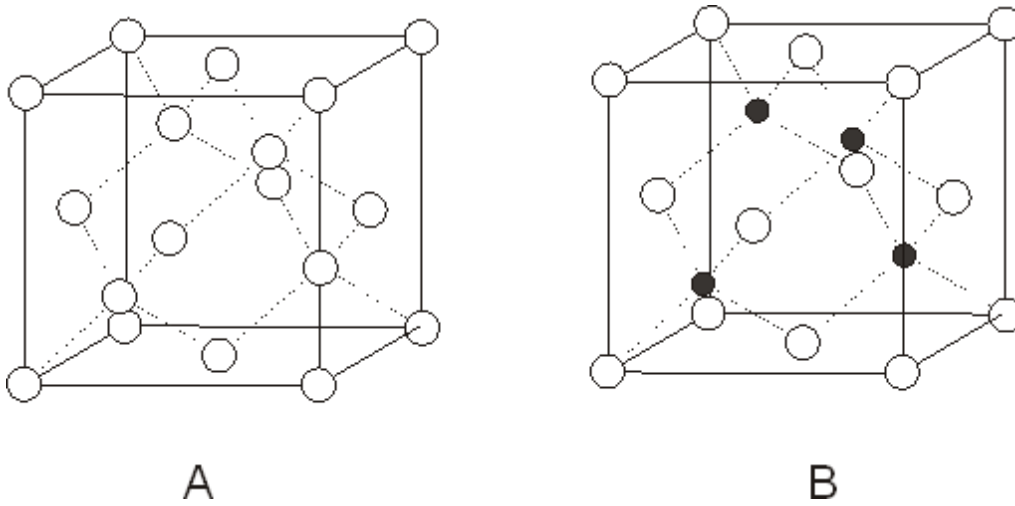


Figura 1.14: Estructura del diamante (parte A) y del sulfuro de zinc (parte B). Note el enorme parecido de las estructuras, difieren en la base.

Capítulo 2

Redes Recíprocas.

2.1. La red recíproca

Dados los vectores \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} que definen una red construimos otros tres vectores \hat{a}^* , \hat{b}^* y \hat{c}^* que se llaman vectores recíprocos y están definidos por:

$$\begin{aligned}\hat{a} \cdot \hat{a}^* &= \hat{b} \cdot \hat{b}^* = \hat{c} \cdot \hat{c}^* = 1 \\ \hat{a} \cdot \hat{b}^* &= \hat{a} \cdot \hat{c}^* = \hat{b} \cdot \hat{c}^* = \hat{b} \cdot \hat{a}^* = \hat{c} \cdot \hat{a}^* = \hat{c} \cdot \hat{b}^* = 0\end{aligned}$$

Los vectores recíprocos tienen muchas propiedades importantes entre las que se cuentan:

a) los tres vectores recíprocos son linealmente independientes (es decir, no son coplanares) y generan una nueva red llamada red recíproca.

Por ello los conjuntos $\{\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}\}$ y $\{\hat{a}^*, \hat{b}^*, \hat{c}^*\}$ son bases para el espacio Euclidiano tridimensional. Dado un vector P arbitrario existirán números x, y, z, x', y' y z' tales que

$$\begin{aligned}P &= x\hat{a} + y\hat{b} + z\hat{c} \\ P &= x'\hat{a}^* + y'\hat{b}^* + z'\hat{c}^*\end{aligned}$$

y, evaluando los productos interiores, vemos que

$$\begin{aligned}P \cdot \hat{a}^* &= x \\ P \cdot \hat{b}^* &= y \\ P \cdot \hat{c}^* &= z \\ P \cdot \hat{a} &= x' \\ P \cdot \hat{b} &= y' \\ P \cdot \hat{c} &= z'\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} P &= (P \cdot \hat{a}^*)\hat{a} + (P \cdot \hat{b}^*)\hat{b} + (P \cdot \hat{c}^*)\hat{c} \\ P &= (P \cdot \hat{a})\hat{a}^* + (P \cdot \hat{b})\hat{b}^* + (P \cdot \hat{c})\hat{c}^* \end{aligned}$$

b) la relación entre los dos juegos de vectores puede formularse explícitamente como:

$$\begin{aligned} \hat{a}^* &= \frac{\hat{b} \times \hat{c}}{V} \\ \hat{b}^* &= \frac{\hat{c} \times \hat{a}}{V} \\ \hat{c}^* &= \frac{\hat{a} \times \hat{b}}{V} \end{aligned}$$

donde

$$V = \hat{a} \cdot \hat{b} \times \hat{c}$$

es el volumen de la celda unidad.

De hecho una evaluación explícita indica que el volumen V^* de la celda unidad de la red recíproca está dado por

$$V^* = \hat{a}^* \cdot \hat{b}^* \times \hat{c}^* = \frac{1}{V}$$

c) considere un plano por el que pasan al menos tres vectores no colineales de la red (un plano cristalográfico, o reticular). Sean P , Q y R estos vectores, una normal al plano será el vector

$$N = (Q - P) \times (R - P)$$

y una evaluación explícita muestra que N puede escribirse como

$$N = VG$$

donde G está en la red recíproca. Por ello podemos aseverar que la normal a un plano cristalográfico siempre puede tomarse como un vector de la red recíproca.

Además esto implica que la ecuación de un plano cristalográfico es de la forma

$$P \cdot G = z$$

donde z es un entero.

d) conversamente, dado un vector G de la red recíproca el plano

$$P \cdot G = z$$

(con z entera) es un plano cristalográfico (con la restricción que a continuación se nota).

De hecho si $P = h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c}$ y $G = u\hat{a}^* + v\hat{b}^* + w\hat{c}^*$ tenemos que la ecuación del plano será

$$hu + kv + lw = z$$

y sabemos (de la teoría de los números) que semejante ecuación tiene soluciones sí y sólo sí $\text{gcd}(u, v, w) \mid z$. En particular nótese que para el caso $z = 1$ habrá soluciones sí y sólo sí $\text{gcd}(u, v, w) = 1$ (los números u, v y w son primos relativos).

e) los índices de Miller del plano con normal G se calculan con facilidad. El plano intersectará al eje \hat{a} cuando exista un real r tal que $P = r\hat{a}$ esté en el plano. Por ello $P \cdot G = r\hat{a} \cdot G = z$ y

$$r = \frac{z}{\hat{a} \cdot G}$$

(siempre y cuando $\hat{a} \cdot G \neq 0$, el caso en que $\hat{a} \cdot G = 0$ se verá poco después). Análogamente las intersecciones con los ejes \hat{b} y \hat{c} estarán dadas por vectores $Q = s\hat{b}$ y $R = t\hat{c}$ que satisfacen las condiciones:

$$s = \frac{z}{\hat{b} \cdot G}$$

$$t = \frac{z}{\hat{c} \cdot G}$$

Los recíprocos de estas intersecciones son

$$\frac{1}{r} = \frac{\hat{a} \cdot G}{z}$$

$$\frac{1}{s} = \frac{\hat{b} \cdot G}{z}$$

$$\frac{1}{t} = \frac{\hat{c} \cdot G}{z}$$

ecuaciones que se considerarán válidas aun en el caso de que $\hat{a} \cdot G$ o $\hat{b} \cdot G$ o $\hat{c} \cdot G$ sean cero.

Pero si $G = u\hat{a}^* + v\hat{b}^* + w\hat{c}^*$, lo demostrado en el inciso a) implica que

$$\frac{1}{r} = \frac{u}{z}$$

$$\frac{1}{s} = \frac{v}{z}$$

$$\frac{1}{t} = \frac{w}{z}$$

y los índices de Miller del plano son simplemente (uvw) .

Una normal al plano con índices u, v, w es el vector $u\hat{a}^* + v\hat{b}^* + w\hat{c}^*$, por ello tanto el plano como el vector de red recíproca del que es su normal se abrevian como (uvw) . Conversamente, dado un vector en la red recíproca (uvw) éste es normal a una familia de planos con índices que pueden obtenerse de u, v y w dividiéndolos por su máximo común divisor (aunque en general se asumirá que este máximo común divisor es 1).

f) la distancia entre dos planos consecutivos con índices uv y w es precisamente

$$d = |uvw|^{-1}$$

(el recíproco del tamaño del vector de red recíproca). Recuerde que u, v y w son primos relativos, de lo contrario parecería que hay planos paralelos arbitrariamente cercanos unos a otros.

Para demostrar este importante resultado considere planos

$$P \cdot G = z$$

donde G está en la red recíproca y z es un entero. Suponga que $\text{gcd}(u, v, w) = 1$ de modo que z puede ser cualquier entero. Ahora pensemos en los planos para los cuales $z = 0$ y $z = 1$. La distancia entre estos planos será la longitud del vector paralelo a G que vaya del plano con $z = 0$ al plano con $z = 1$. Este vector es de la forma

$$P = xG$$

y como

$$P \cdot G = 1 = x |G|^2$$

resulta que

$$x = \frac{1}{|G|^2}$$

y la distancia es

$$|P| = |xG| = \frac{|G|}{|G|^2} = \frac{1}{|G|}$$

de modo que la distancia entre planos (uvw) es

$$d = \frac{1}{|G|}$$

donde

$$G = u\hat{a}^* + v\hat{b}^* + w\hat{c}^*$$

Si $\text{gcd}(u, v, w) \neq 1$

$$d = \frac{\text{gcd}(u, v, w)}{|G|}$$

g) si tomamos la red recíproca y nos preguntamos ¿cuál es su red recíproca? encontramos que es ¡la red original!

h) la ley de los índices racionales, conocida desde antes del descubrimiento de la difracción, establece que los planos cristalinos siempre tienen índices racionales, no se puede tener índices de tipo $(\frac{1}{\sqrt{2}}, 2, 3)$ etc. Esta ley es consecuencia de la naturaleza reticular de los cristales.

i) el ángulo entre dos planos cristalográficos (que es el ángulo entre dos caras de exfoliación -o clivaje- del cristal) será simplemente el ángulo entre los vectores de la red recíproca que son normales a estos planos. De aquí la ley de la constancia de los ángulos: en cada cristal sólo ciertos ángulos se presentan (los que corresponden a vectores recíprocos de índices pequeños).

2.1.1. La red recíproca de un cristal F (centrado en las caras)

Consideremos una red cuya celda sea de tipo F , o sea centrada en las caras. Sean \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} los vectores que definen la celda no primitiva, \hat{a}^* , \hat{b}^* y \hat{c}^* los vectores recíprocos y llamemos V al volumen de esta celda. La forma de ver cuál es la red recíproca en este caso consiste en elegir, temporalmente, una celda primitiva. Así pues, definimos los vectores e_1 , e_2 y e_3 como

$$\begin{aligned} e_1 &= \frac{1}{2} (\hat{a} + \hat{b}) \\ e_2 &= \frac{1}{2} (\hat{b} + \hat{c}) \\ e_3 &= \frac{1}{2} (\hat{a} + \hat{c}) \end{aligned}$$

Es fácil ver que los vectores así definidos forman una celda primitiva. Su volumen es

$$V_2 = e_1 \cdot e_2 \times e_3 = \frac{V}{4}$$

La red recíproca e_1^* , e_2^* y e_3^* estará dada por

$$\begin{aligned} e_1^* &= \hat{a}^* + \hat{b}^* - \hat{c}^* \\ e_2^* &= -\hat{a}^* + \hat{b}^* + \hat{c}^* \\ e_3^* &= \hat{a}^* - \hat{b}^* + \hat{c}^* \end{aligned}$$

(recomiendo al lector que verifique cuidadosamente estas ecuaciones).

De aquí puede verse que un vector arbitrario de la red recíproca $g = ue_1^* + ve_2^* + we_3^*$ con u, v, w enteros estará dado por

$$\begin{aligned} g &= u (\hat{a}^* + \hat{b}^* - \hat{c}^*) + v (-\hat{a}^* + \hat{b}^* + \hat{c}^*) + w (\hat{a}^* - \hat{b}^* + \hat{c}^*) \\ &= (u - v + w)\hat{a}^* + (u + v - w)\hat{b}^* + (-u + v + w)\hat{c}^* \end{aligned}$$

alternativamente podemos decir que se expresa como

$$g = u'\hat{a}^* + v'\hat{b}^* + w'\hat{c}^*$$

donde u' , v' , y w' son enteros relacionados con u, v , y w por medio de

$$\begin{aligned} u' &= u - v + w \\ v' &= u + v - w \\ w' &= -u + v - w \end{aligned}$$

Estas ecuaciones a su vez implican que NO todos los valores de u' , v' , y w' son posibles. De hecho una condición necesaria y suficiente para que las ecuaciones anteriores puedan resolverse para u' , v' , y w' es que los números u' , v' , y w'

sean todos ellos pares o todos ellos nones. En pocas palabras, la red recíproca de la red dada por los vectores \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} y que es de tipo F está dada por \hat{a}^* , \hat{b}^* y \hat{c}^* pero sujeta a la condición de que los índices (uvw) de los vectores sean todos pares o todos nones (no se valdrían índices (910) pues mezclan pares y nones pero sí se permiten (200) o (111)). Esta restricción puede verse con claridad si notamos que

$$\begin{aligned}u' + v' &= 2u \\u' + w' &= 2v \\v' + w' &= 2w\end{aligned}$$

por lo que $u' + v'$, $u' + w'$ y $v' + w'$ son pares, lo cual sólo se logrará si u , v y w son todos pares o nones.

De aquí puede verse que la red recíproca a una red F es una red I (pues es precisamente en una red I donde se permiten los índices solamente cuando son todos pares o nones).

2.1.2. Red recíproca de un cristal I (centrado en el cuerpo)

Similarmente puede demostrarse que la red recíproca de la red dada por \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} y que es de tipo I es la red generada por \hat{a}^* , \hat{b}^* y \hat{c}^* pero sujeta a la condición de que los índices (uvw) tengan $u + v + w$ par. Vea el problema #4.

De aquí puede verse que la red recíproca a una red I es una red F (pues es precisamente en una red F donde se permiten los índices solamente cuando su suma es par).

2.1.3. Red recíproca de un cristal C (centrado en la cara C)

También puede demostrarse que la red recíproca a la red dada por \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} que es de tipo C (centrada en una cara) es la red generada por \hat{a}^* , \hat{b}^* y \hat{c}^* pero sujeta a la condición de que los índices (uvw) tengan $u + v$ par.

Capítulo 3

Grupos de simetría.

3.1. Simetría

Muchas de las propiedades de un cristal provienen de su simetría razón por la cual hemos de dedicar algunas líneas a este concepto.

3.1.1. concepto de simetría

Decimos que un objeto tiene simetría cuando al transformarlo o modificarlo de alguna manera lo llevamos a una configuración indistinguible de la configuración original. Un ejemplo: tome una esfera, la modificación consistirá en hacerla girar un cierto ángulo alrededor de un eje que sea un diámetro de la esfera, la nueva configuración (la esfera girada) es idéntica a la configuración original (la esfera sin girar). Se dice que la esfera tiene simetría rotacional.

En cristalografía los objetos que vamos a modificar son los cristales y las transformaciones que nos interesan son de los tipos que se detallan a continuación.

3.1.2. tipos de simetría cristalina.

En primer lugar hay que notar que los cristales son invariantes (es decir no se modifican) bajo translaciones por vectores de su red. Esto puede verse del hecho de que el cristal es la repetición por translación de la celda unidad con todo y la base. En otras palabras, si nos paramos en cualquier lugar del cristal y nos desplazamos por un vector de la red llegamos a otro sitio idéntico (indistinguible) del anterior.

Matemáticamente las translaciones son operaciones del tipo

$$T(p) = p + l$$

donde l está en la red. Las translaciones pueden combinarse (aplicarse unas tras otras) y de hecho el conjunto de translaciones por vectores de una red forma un grupo abeliano.

Un segundo tipo importante de simetría es el proporcionado por las rotaciones. Ya hemos visto el caso de una esfera, piense también en cómo un cuadrado es invariante bajo rotaciones por 90° alrededor de un eje perpendicular al plano del cuadrado y que pase por su centro.

En principio una rotación podría ser por un ángulo cualquiera, pero si φ es el ángulo entonces de haber un átomo en cierta posición P tendría que haber otro en $T(P)$ (aquí T representa la rotación por φ grados) y otro en $TT(P)$ y otro en $TTT(P)$ etc. Si hemos de evitar un número infinito de átomos (lo cual implicaría átomos arbitrariamente cercanos) es preciso que exista algún entero k tal que después de k rotaciones lleguemos de nuevo a un átomo ya existente y no generemos uno nuevo, por ello $k\varphi = 2\pi m$ donde m es otro entero. O dicho de otra manera, los posibles ángulos son del tipo

$$\varphi = \frac{2\pi m}{k}$$

Ahora bien, al tomar dos rotaciones y aplicarlas una tras la otra tenemos como efecto neto resultante otra rotación. Las rotaciones que dejan invariante cualquier objeto forman un grupo (en general no Abelianos). Esto implica que la rotación por $\frac{2\pi m}{k}$ puede pensarse como el resultado de aplicar m veces la rotación $\frac{2\pi}{k}$ (vea el problema #2). Por ello las rotaciones usadas en cristalografía son rotaciones por ángulos

$$\varphi = \frac{2\pi}{k}$$

y sus potencias (aplicaciones reiteradas). Mas adelante veremos que para cristales k puede valer únicamente 1, 2, 3, 4 y 6, a esto suele llamársele “restricción cristalográfica”.

Una rotación por un ángulo $\frac{2\pi}{k}$ se suele denotar como C_n (notación de Schönflies) o simplemente como n (notación de Hermann-Mauguin).

Un tercer tipo de simetría está dado por las reflexiones. Un cuadrado es invariante bajo reflexiones (espejos) a través de las diagonales del cuadrado. De nuevo puede verse que el conjunto de todas las reflexiones que dejan un objeto invariante forman un grupo. La reflexión se representa por el símbolo σ (notación de Schönflies) seguido de alguna indicación de la orientación del espejo, así σ_v representa un espejo vertical, σ_h representa un espejo horizontal y σ_d uno diagonal. En la notación de Hermann-Mauguin un espejo se indica simplemente por el símbolo m .

La cuarta clase de simetría que consideraremos está dada por las inversiones centrales, una inversión es la transformación

$$T(p) = -p$$

de modo que un objeto es simétrico bajo inversiones si para todo punto p lo que hay en p es idéntico a lo que hay en $-p$.

Si combinamos una traslación con una rotación obtenemos la simetría llamada tornillo. En concreto, por n_p entenderemos una rotación C_n junto con una traslación por p/n unidades. Nótese que después de aplicar esta transformación n veces la rotación neta será de 2π y la traslación será p unidades.

Si combinamos translaciones con reflexiones obtenemos los deslizamientos (las huellas dejadas por zapatos en la nieve son el ejemplo mas claro y sencillo de deslizamiento). Por ejemplo a denota una traslación a lo largo del eje a por una distancia $|\frac{a}{2}|$ seguida de una reflexión por un espejo que contiene al vector a .

Podemos combinar rotaciones con reflexiones (el plano del espejo ha de ser perpendicular al eje de la rotación) y obtener rotoreflexiones. En el sistema de Schönflies el símbolo S_n indica una rotación de $2\pi/n$ seguida de una reflexión a lo largo de un espejo cuya normal es el eje de la rotación.

Al combinar rotaciones con inversiones obtenemos rotoinversiones. En el sistema de Hermann-Mauguin el símbolo \bar{n} denota una rotación de $2\pi/n$ seguida de una inversión.

Las operaciones de simetría que dejan al menos un punto fijo se llaman puntuales, las rotaciones, reflexiones, inversiones y sus combinaciones son puntuales en tanto que las translaciones no son puntuales. Las transformaciones puntuales que dejan invariante a cualquier objeto forman un grupo, el llamado grupo puntual.

Si incluimos todas las transformaciones que dejan invariante a un objeto (puntuales o no) obtendremos el llamado grupo espacial.

3.1.3. La restricción cristalográfica.

Hemos visto que las rotaciones admisibles son por ángulos de $\frac{2\pi}{k}$ (o sus repeticiones). Cuando tenemos un cristal, sin embargo, no todos los valores de k son admisibles. Por ejemplo $k = 5$ (la simetría de un pentágono) no es posible. La restricción proviene de la simetría translacional.

La demostración de este hecho es sencilla e instructiva. Considere el vector $a \neq 0$ mas corto de la red y considere $a' = T(a)$ donde T representa la rotación por un ángulo φ . Claramente $|a'| = |a|$. Pero la longitud de $a' \pm a$ es (por la ley de los cosenos)

$$\begin{aligned} |a' \pm a|^2 &= |a'|^2 + |a|^2 \pm 2|a'| |a| \cos(\varphi) \\ &= 2|a|^2 \pm 2|a|^2 \cos(\varphi) \\ &= 2|a|^2 (1 \pm \cos(\varphi)) \geq |a|^2 \end{aligned}$$

donde la desigualdad es cierta dado que supusimos que a es el vector mas chico. Esto quiere decir que $(1 \pm \cos(\varphi)) \geq \frac{1}{2}$ (o que $(1 \pm \cos(\varphi)) = 0$) Probando las diversas posibilidades para $\varphi = \frac{2\pi}{k}$ se ve que k puede ser 1,2,3,4 o 6 nada mas.

3.1.4. Redes en dos dimensiones.

En atención al grado de simetría se puede demostrar que hay cinco clases de redes (ver figura 3.1).

Nótese que cualquier red en dos dimensiones tiene un centro de simetría (si P es un punto de la red, $-P$ también). También (por la misma razón) toda red en dos dimensiones tiene al menos un eje de simetría dos ($\phi = \frac{2\pi}{2} = \pi$).

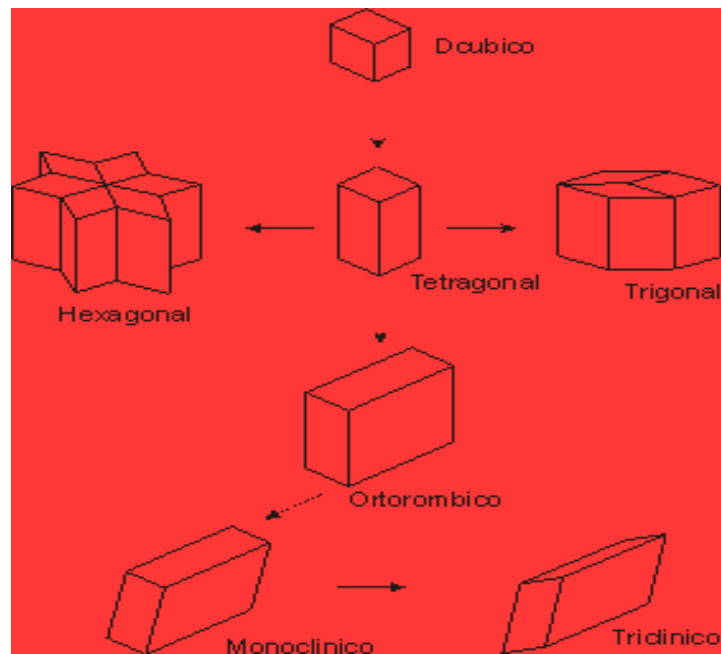


Figura 3.1: Los cinco tipos de redes bidimensionales.

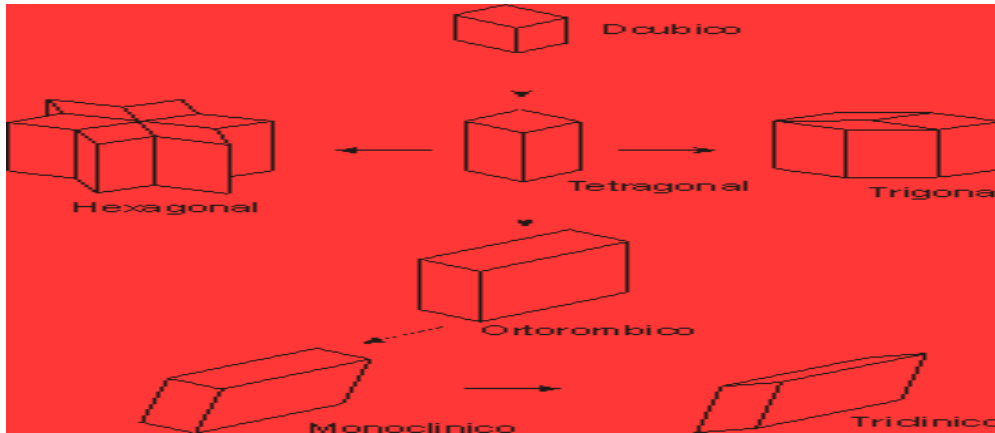


Figura 3.2: Ilustración de los diez grupos puntuales en dos dimensiones.

La red oblicua es el caso general en el que $|\hat{a}| \neq |\hat{b}|$ y $\alpha \neq 90^\circ$. La simetría de la red incluye varios ejes de simetría dos. La simetría del cristal puede ser la misma que la de la red o menor si la base no tiene simetría de orden dos.

La red rectangular es aquella en la que $|\hat{a}| \neq |\hat{b}|$ y $\alpha = 90^\circ$. Esta red tiene además de la simetría de orden dos varios espejos. Aquí conviene aclarar un punto fundamental: un cristal basado en esta red también podría describirse con una celda oblicua, pero cuando la simetría del cristal tiene espejos se utiliza la celda rectangular pues ésta despliega la simetría correcta.

Se tiene también una red rectangular centrada, con simetría similar a la de la red rectangular. Equivale a una red oblicua en la que $\alpha = \arccos(\frac{a}{2b})$ pero no se usa la red oblicua si hay espejos.

Si la mayor simetría es de orden cuatro usamos la red cuadrada $|\hat{a}| = |\hat{b}|$ y $\alpha = 90^\circ$.

Cuando la mayor simetría es de orden seis usamos la red hexagonal $|\hat{a}| = |\hat{b}|$ y $\alpha = 120^\circ$.

Insistimos, en todo caso podría usarse una red oblicua. Es la simetría la que hace que sea más conveniente usar celdas unitarias que mejor reflejen la simetría aún al costo de tener que usar una celda no primitiva.

3.1.5. grupos puntuales y espaciales bidimensionales.

Cuando se examinan todas las posibles combinaciones de rotaciones y reflexiones en dos dimensiones se encuentra que hay diez posibles grupos puntuales que se ilustran en la figura 3.2.

El grupo 1 es aquel en que el cristal no tiene más simetría puntual que la trivial $\phi = 2\pi$.

El grupo 2 representa la simetría en la que el objeto es invariante bajo una rotación de $\phi = \frac{2\pi}{2}$ pero no tiene espejos.

El grupo 3 es la simetría en la que el objeto es invariante bajo una rotación de $\phi = \frac{2\pi}{3}$ pero no tiene espejos.

Similarmente el grupo 4 es la simetría en la que el objeto es invariante bajo una rotación de $\phi = \frac{2\pi}{4} = \frac{\pi}{2}$ pero no tiene espejos.

El grupo 6 es la simetría en la que el objeto es invariante bajo una rotación de $\phi = \frac{2\pi}{6} = \frac{\pi}{3}$ pero no tiene espejos.

Cuando se permiten espejos tendremos los grupos $1m$ que es la simetría en la que el objeto es invariante bajo una rotación trivial de $\phi = 2\pi$ pero tiene un espejo.

El grupo $2mm$ representa la simetría en la que el objeto es invariante bajo una rotación de $\phi = \frac{2\pi}{2}$ pero tiene dos espejos perpendiculares (un espejo y simetría de orden dos implican la presencia de otro espejo ortogonal al primero).

En el grupo $3m$ tenemos la simetría de un objeto que es invariante bajo una rotación de $\phi = \frac{2\pi}{3}$ y tiene un espejo.

En el grupo $4mm$ el objeto es invariante bajo una rotación de $\phi = \frac{2\pi}{4}$ y tiene dos espejos perpendiculares.

Por último en $6mm$ el objeto es invariante bajo una rotación de $\phi = \frac{2\pi}{6}$ y tiene dos espejos perpendiculares.

Al combinar los grupos puntuales con las translaciones resultan 17 grupos espaciales.

3.1.6. redes tridimensionales.

Cuando se hace un análisis similar en tres dimensiones (que es bastante mas difícil) se obtiene que hay 32 grupos puntuales y 230 grupos espaciales.

Las redes pueden ser de los siguientes 14 tipos: cúbica primitiva, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras, tetragonal primitiva, tetragonal centrada en el cuerpo, ortorrómbica primitiva, ortorrómbica centrada en C, ortorrómbica centrada en el cuerpo, ortorrómbica centrada en las caras, monoclinica primitiva, monoclinica centrada en C, triclínica, trigonal R (rombohedral) y hexagonal (que puede describirse con una celda trigonal). La figura 3.3 da más detalles.

Vea el problema #3 al final de este capítulo.

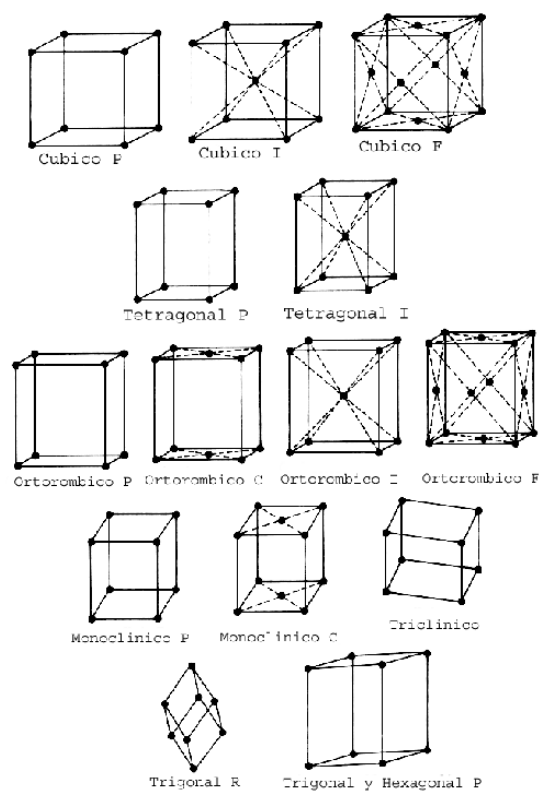


Figura 3.3: Los catorce tipos de redes de Bravais.

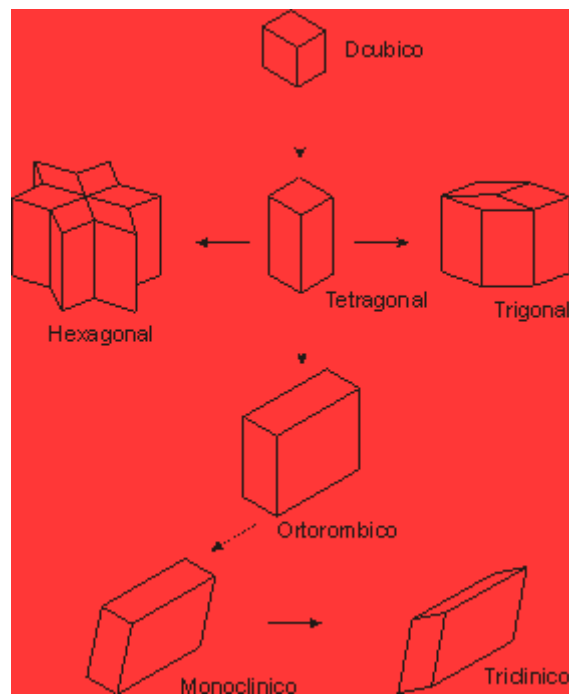


Figura 3.4: Ilustración de los siete sistemas en los que se clasifican las redes de Bravais.

Capítulo 4

Difracción.

4.0.7. El experimento de difracción

Un experimento de difracción típico consta básicamente de tres partes o componentes: a) Una fuente de radiación; b) una muestra a estudiar y 3) un sistema de detección. Estos componentes se muestran en forma esquemática en la figura 4.1.

La fuente de radiación puede ser un tubo generador de rayos X, un cañón de electrones o incluso un reactor de fisión que produzca neutrones.

Nosotros concentraremos nuestra atención en el caso de los electrones. La figura 4.2 representa un típico cañón de electrones.

El filamento (F) de tungsteno se calienta haciendo pasar por él una corriente eléctrica. Como es bien sabido, cuando un metal se calienta se forma una “nube” de electrones en su superficie. Al establecer una diferencia de potencial entre el filamento y una placa con un orificio (llamada ánodo A) se establece un flujo de electrones muchos de los cuales pasan por el orificio.

Los electrones que abandonan el cañón se caracterizan por tener casi todos la misma energía E , que es típicamente del orden de 100 kiloelectrones-volt (kev). Estos viajan formando un haz muy colimado (con divergencias del orden de milésimas de radián) y la radiación puede muy bien representarse como una onda plana de longitud de onda λ .

Naturalmente λ y E están relacionadas por

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

donde h es la constante de Planck y m es la masa de un electrón. El momento \vec{p} del electrón puede expresarse como $h\vec{k}$ donde \vec{k} es un vector de tamaño $|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$ y tiene la dirección en la que se propagan los electrones (recibe el nombre de vector de onda). De la ecuación anterior se ve que la relación entre E y $|\vec{k}|$ es

$$E = \frac{h^2 |\vec{k}|^2}{2m}$$

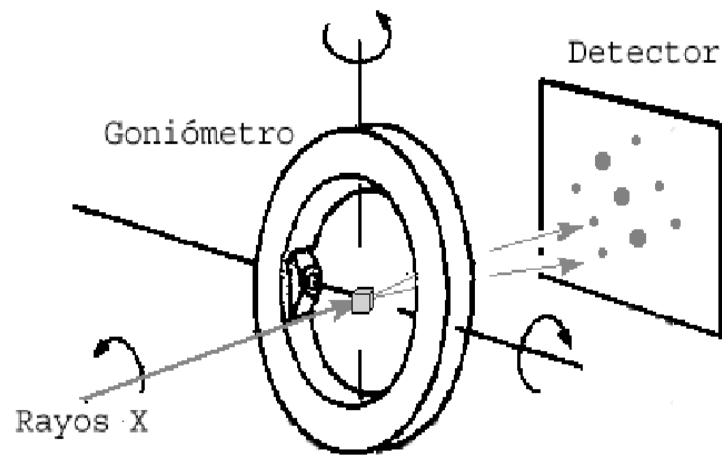


Figura 4.1: Geometría típica de un experimento de difracción. Se tiene una fuente de radiación, una muestra (que puede ser girada mediante un goniómetro) y una pantalla o detectores.

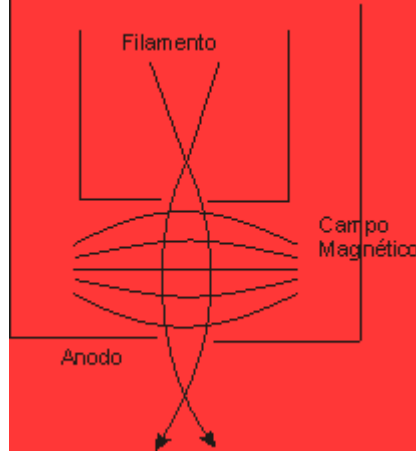


Figura 4.2: Geometría básica de una fuente convencional de electrones. Se aprecian el filamento y el ánodo.

Si mantenemos fija la energía E , todos los posibles valores de \vec{k} se encuentran (de acuerdo con la ecuación anterior) en una esfera de radio $\frac{1}{\lambda}$. Esta esfera, recibe el nombre de Esfera de Ewald.

La muestra a estudiar recibe la radiación proveniente del cañón de electrones. Algunos electrones atraviesan la muestra sin ser desviados en lo absoluto, ellos conforman lo que se denomina haz transmitido. Aquellos electrones que son desviados pasan a formar parte de los haces llamados difractados. En estas notas supondremos todo el tiempo que la muestra es cristalina y que la interacción radiación-muestra es elástica (es decir, que no hay cambio en la energía de los electrones).

El sistema de detección está formado, habitualmente, por una placa fotográfica sensible a los electrones. La placa registra qué tanta radiación se va en diversas direcciones, la fotografía resultante es lo que se denomina patrón de difracción.

4.1. La rejilla de difracción

En la figura 4.3 mostramos una hilera de átomos idénticos en la cual el vector \hat{a} genera una red unidimensional. Considere los átomos contiguos 1 y 2 e imagine que la radiación con vector de onda \vec{k}_0 incide sobre ellos. Lejos de la hilera lo que se observe dependerá, igual que en óptica elemental, de si hubo interferencia constructiva o no. El observador en O verá que la diferencia de fase entre los rayos provenientes de 1 y de 2 está dada por δ donde

$$\delta = |\vec{a}| (\cos(\alpha) - \cos(\alpha_0))$$

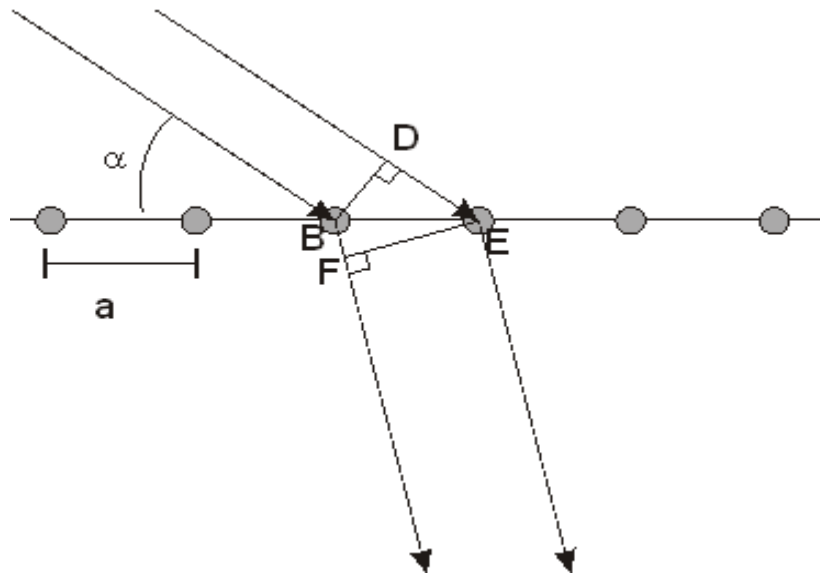


Figura 4.3: Representación de los componentes principales de una rejilla de difracción unidimensional.

Si llamamos \vec{k} al vector de onda después de la hilera resulta que

$$\delta = \lambda(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}$$

y como para tener interferencia constructiva se requiere que

$$\delta = n\lambda$$

(siendo n un entero) tenemos como condición de interferencia constructiva que

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a} = n\lambda$$

o sea

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a} = n$$

4.2. El cristal tridimensional

Un cristal real tridimensional puede pensarse como una rejilla pero en las tres direcciones. Por ello si el cristal es generado por \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} la condición de interferencia constructiva estará dada por tres ecuaciones como la anterior (una

por cada dirección cristalográfica básica) y

$$\begin{aligned}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a} &= m \\(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{b} &= n \\(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{c} &= p\end{aligned}$$

con m , n y p enteros. Estas ecuaciones suelen llamarse ecuaciones de Laue.

4.2.1. La ecuación fundamental

Si ahora llamamos $\vec{g} = (\vec{k} - \vec{k}_0)$ y expresamos a este vector en términos de \hat{a}^* , \hat{b}^* y \hat{c}^* tendremos que

$$\vec{g} = x\hat{a}^* + y\hat{b}^* + z\hat{c}^*$$

donde x , y y z son tres números a determinar. Pero multiplicando la ecuación anterior sucesivamente por \hat{a} , \hat{b} y por \hat{c} tenemos que

$$\begin{aligned}x &= \vec{g} \cdot \hat{a} \\y &= \vec{g} \cdot \hat{b} \\z &= \vec{g} \cdot \hat{c}\end{aligned}$$

con lo que (usando las ecuaciones de Laue)

$$\vec{g} = m\hat{a}^* + n\hat{b}^* + p\hat{c}^*$$

La condición de difracción es que \vec{g} sea un vector de la red recíproca.

4.2.2. La construcción de Ewald.

En la figura 4.4 mostramos la geometría básica de la difracción.

Aquí hemos indicado los vectores de onda incidente k y difractado k' , ambos están sobre la esfera de Ewald pues corresponden a ondas con la misma energía. La punta de k se ha colocado sobre el origen de la red recíproca y la punta de k' se ha colocado sobre un punto g de la red recíproca para ilustrar que $k' - k$ es un vector de la red recíproca.

4.2.3. La ley de Bragg

Existe una manera simple y muy útil de ver la ecuación fundamental de la difracción. En la figura 4.5 se muestra, muy esquemáticamente, una familia de planos que distan entre si d .

Llamamos \vec{g} al vector de red recíproca que es normal a estos planos y que, como ya hemos visto, satisface la igualdad $d = |\vec{g}|^{-1}$. También se muestran en la figura los vectores de onda \vec{k}_0 y \vec{k} de las ondas incidente y difractada respectivamente. De la figura vemos que el ángulo θ que forma el vector de onda

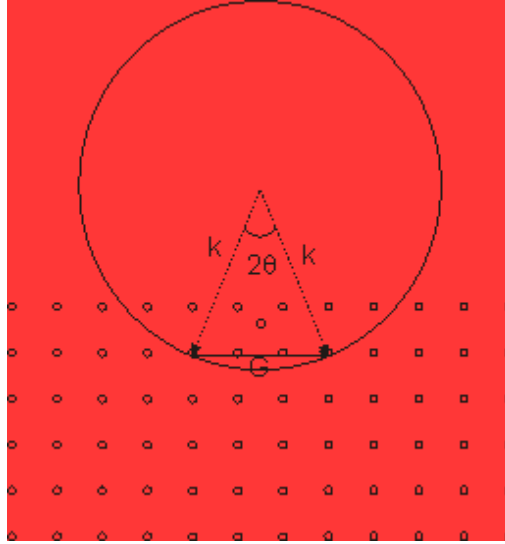


Figura 4.4: Geometría básica de la difracción. Se aprecian la esfera de Ewald y la red recíproca.

\vec{k}_0 con cualquier plano es el mismo que el formado por \vec{k} y los planos. Este ángulo recibe el nombre de ángulo de Bragg.

Como $\vec{g} = (\vec{k} - \vec{k}_0)$ tomando el producto escalar de esta ecuación consigo misma tenemos que

$$|\vec{k}|^2 + |\vec{k}_0|^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{k}_0 = |\vec{g}|^2$$

o

$$2|\vec{k}|^2(1 - \cos(2\theta)) = \frac{1}{d^2}$$

donde hemos usado el hecho de que los tamaños de los vectores de onda incidente y difractado son iguales. Usando una conocida identidad trigonométrica para el coseno del ángulo doble tenemos que

$$2d\text{sen}(\theta) = \lambda$$

Ahora bien, aquí usamos una \vec{g} tal que $d = |\vec{g}|^{-1}$ pero en la ecuación fundamental \vec{g} es cualquier vector de la red recíproca. Por ello debemos modificar la fórmula obtenida para incluir a todos los múltiplos enteros del vector \vec{g} que usamos. Por ello

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda$$

que es la famosa ecuación de Bragg. En términos geométricos podemos decir que el cristal se comporta como una familia de espejos, habiendo una familia de éstas por cada familia de planos cristalinos paralelos. La radiación incidente

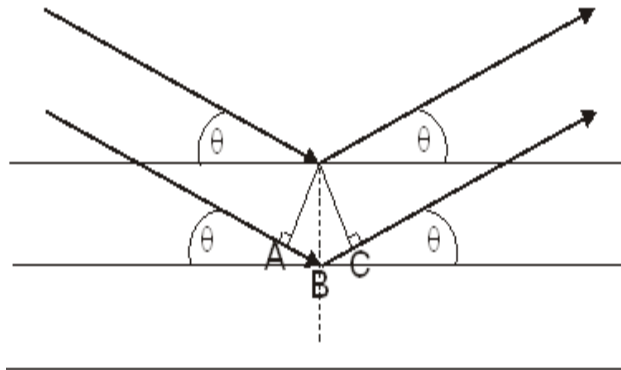


Figura 4.5: Construcción de Bragg. En este enfoque los planos cristalinos se ven como "espejos" que reflejan la radiación produciendo interferencia.

se refleja especularmente en cada familia (es decir con ángulos de incidencia y reflexión iguales). La única diferencia con los espejos normales es que los haces son reflejados (difractados) sólo cuando llegan al espejo formando el ángulo "correcto", es decir, el ángulo de Bragg θ .

4.2.4. Aproximando la esfera de Ewald con un plano

En la práctica, para electrones, el radio de la esfera de Ewald ($= \frac{1}{\lambda}$) es muy grande comparado con los vectores más chicos de la red recíproca. Por ello es posible considerar "localmente" a la esfera como si fuera más bien un plano. Si el vector de onda incidente es \vec{k}_0 entonces la esfera se aproximará por un plano con normal \vec{k}_0 y que pasa por el origen de la red recíproca. Lo común, sin embargo, no es que estipulemos \vec{k}_0 sino simplemente su dirección en términos de un vector de la red $[hkl]$. Este vector se llama "eje de zona".

Es conveniente aclarar que el aproximar la esfera de Ewald por un plano no es adecuado en el caso de los rayos X porque el radio de la esfera es comparable a los tamaños de los vectores más chicos de la red recíproca.

un ejemplo

Consideremos un cristal cúbico centrado en las caras y supongamos que un haz de electrones incide en la dirección $[001]$. Vamos a bosquejar el correspondiente patrón de difracción. Un punto de la red recíproca (uvw) contribuirá al patrón si está en el plano

$$[001] \cdot (uvw) = w = 0$$

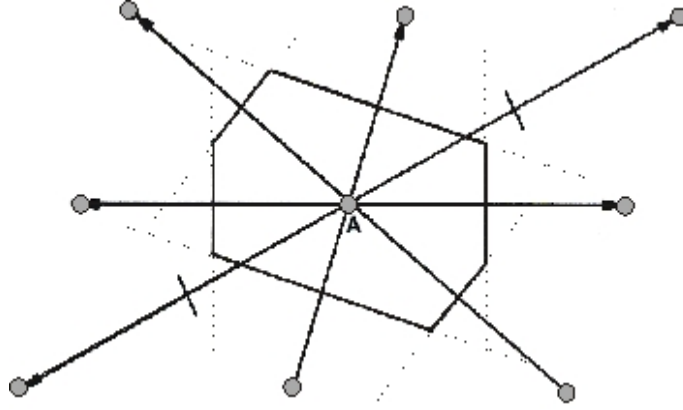


Figura 4.6: Ilustración de la zona de Brillouin (celda de Wigner-Seitz, celda de Voronoi) en una red recíproca.

Los vectores mas chicos que satisfacen esta ecuación y que además satisfacen la restricción de que todos los índices sean pares o todos nones son (200) y (020) y el patrón de difracción consistirá de todas las combinaciones enteras de estos vectores (ver problema #5).

4.3. Zonas de Brillouin

Consideremos de nuevo el problema de la celda unidad para una red. Existe una forma diferente de hallar celdas, considere la figura 4.6.

Tome un punto P de la red. A partir de él trace líneas conectándolo a los puntos mas cercanos. Luego desde los puntos medios de estas líneas trace planos cuyas normales sean las líneas mismas. El volumen mas chico contenido en todos estos planos se llama celda de Wigner-Seitz, también se le llama celda de Voronoi de Dirichlet.

Alternativamente, el interior de la celda de Wigner-Seitz es el conjunto de puntos del espacio que están más cerca del punto elegido P que de cualquier otro punto de la red.

La (primera) zona de Brillouin de un cristal es la celda de Wigner-Seitz para la red recíproca.

Tanto la zona de Brillouin, como cualquier otra celda unitaria del espacio recíproco, tiene la importante propiedad de que dado cualquier vector P en el espacio, existen un vector g de la red recíproca y un vector π en la zona de Brillouin (o en la celda unitaria elegida) tales que

$$P = g + \pi$$

y se dice que π es un vector reducido a la zona de Brillouin. Esto encuentra

aplicación en el estudio de las vibraciones de redes y la propagación de electrones en sólidos.

4.3.1. zonas de Brillouin y difracción.

La ecuación de difracción

$$\vec{g} = (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

puede re-escribirse como

$$\begin{aligned}\vec{k} &= \vec{k}_0 + \vec{g} \\ |\vec{k}|^2 &= |\vec{k}_0|^2 + |\vec{g}|^2 + 2\vec{k}_0 \cdot \vec{g} \\ |\vec{g}|^2 + 2\vec{k}_0 \cdot \vec{g} &= 0 \\ \left(\vec{k}_0 + \frac{\vec{g}}{2}\right) \cdot \vec{g} &= 0\end{aligned}$$

tomando en cuenta que $|\vec{k}|^2 = |\vec{k}_0|^2$. Pero las ecuaciones anteriores indican que al satisfacerse la condición de difracción \vec{k}_0 está en un plano con normal \vec{g} pero que pasa por $-\frac{\vec{g}}{2}$; esto es, \vec{k}_0 está sobre la zona de Brillouin.

Los \vec{k}_0 que están sobre la zona de Brillouin satisfacen la condición de difracción. De hecho se puede demostrar que si \vec{k}_0 está sobre la zona de Brillouin entonces \vec{k}_0 y $\vec{k}_0 + \vec{g}$ tienen el mismo tamaño, y por ello, puede haber difracción por el vector \vec{g} .

Capítulo 5

Funciones en redes

5.1. Periodicidad

En un cristal el potencial que “ve” cualquier objeto moviéndose debe de tener la periodicidad de la red. Esto quiere decir que si el potencial es V entonces debe de cumplirse

$$V(r + l) = V(r)$$

para cualquier vector r y cualquier vector de la red l . De hecho todas las propiedades físicas de un cristal han de tener la periodicidad de la red. En la figura 5.1 ilustramos esquemáticamente un potencial periódico en una dimensión.

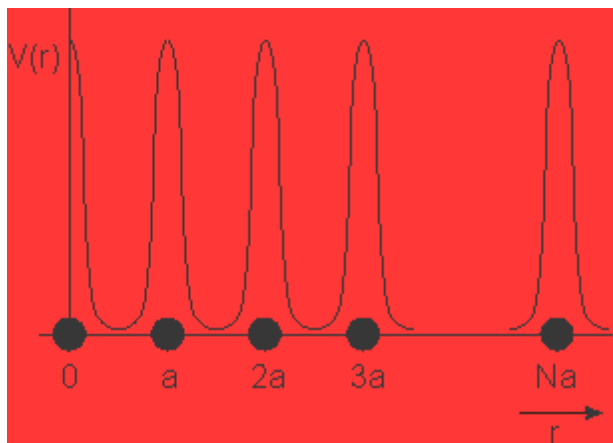


Figura 5.1: Ilustración de una función periódica en una dimensión.

Por estas razones es preciso analizar la descripción de las funciones que tienen la periodicidad de una red.

5.2. Funciones periódicas en una dimensión.

Considere una función

$$f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$$

periódica con período T , es decir $\forall x \in \mathbb{R}$

$$f(x + T) = f(x)$$

y que además supondremos bien comportada (tan continua y diferenciable como se necesite).

En estas condiciones es bien sabido que f puede expandirse en una serie de Fourier

$$f(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} f_m \exp\left(\frac{2\pi i m x}{T}\right)$$

en donde

$$f_m = \frac{1}{T} \int_0^T f(x) \exp\left(-\frac{2\pi i m x}{T}\right) dx$$

y los f_m son llamados coeficientes de Fourier.

5.3. Funciones periódicas en tres dimensiones.

Suponga que tenemos ahora una función

$$g : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$$

y que es periódica en x , y y z de modo que $\forall (x, y, z) \in \mathbb{R}^3$

$$g(x + T_1, y, z) = g(x, y, z)$$

$$g(x, y + T_2, z) = g(x, y, z)$$

$$g(x, y, z + T_3) = g(x, y, z)$$

donde T_1, T_2 y T_3 son los períodos en las direcciones x , y y z respectivamente.

En este caso, suponiendo también que las funciones son bien comportadas, tenemos que

$$g(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} g_{h,k,l} \exp\left(2\pi i \left(\frac{hx}{T_1} + \frac{ky}{T_2} + \frac{lz}{T_3}\right)\right)$$

donde

$$g_{h,k,l} = \frac{1}{T_1 T_2 T_3} \int_0^{T_1} \int_0^{T_2} \int_0^{T_3} g(x, y, z) \exp\left(-2\pi i \left(\frac{hx}{T_1} + \frac{ky}{T_2} + \frac{lz}{T_3}\right)\right) dx dy dz$$

5.4. Funciones periódicas en una red.

Suponga que tenemos la red

$$L = \{P \mid P = h\hat{a} + k\hat{b} + l\hat{c}\}$$

y que una función

$$F : R^3 \rightarrow R$$

tiene la periodicidad de la red, es decir, $\forall r \in R^3$ y $\forall l \in L$

$$F(r + l) = f(r)$$

Si F es bien comportada también podrá expresarse en una serie de Fourier. Esto puede verse fácilmente si definimos la función

$$g(x, y, z) = F(x\hat{a} + y\hat{b} + z\hat{c})$$

la cual tiene claramente período 1 y puede expresarse en serie de Fourier como

$$g(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{h,k,l} \exp(2\pi i(hx + ky + lz))$$

donde

$$F_{h,k,l} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 g(x, y, z) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) dx dy dz$$

por lo que si

$$P = x\hat{a} + y\hat{b} + z\hat{c}$$

$$G = h\hat{a}^* + k\hat{b}^* + l\hat{c}^*$$

$$P \cdot G = hx + ky + lz$$

y

$$F(P) = \sum_{G \in L^*} F_G \exp(2\pi i P \cdot G)$$

y donde

$$\begin{aligned} F_G &= \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 F(P) \exp(-2\pi i(P \cdot G)) dx dy dz \\ &= \frac{1}{V} \int \int \int_V F(P) \exp(-2\pi i(P \cdot G)) dV \end{aligned}$$

siendo V el volúmen de la celda unidad y extendiéndose la integral sobre una celda (en el último paso se aplicó el teorema de cambio de variable para integrales múltiples, el Jacobiano de la transformación es el que da el factor V).

De esta manera vemos que los vectores recíprocos juegan un papel importante en la descripción de cualquier propiedad física de un medio periódico.

Capítulo 6

Tópicos avanzados.

6.1. Propiedades algebraicas de las redes

En estas notas trabajaremos todo el tiempo con los espacios \mathbb{R}^3 donde

$$\mathbb{R}^3 = \{(x, y, z) \mid x, y, z \in \mathbb{R}\}$$

A \mathbb{R}^3 definido de esta manera se le da una estructura de espacio vectorial si la suma de vectores y la multiplicación de vectores por números reales se definen mediante:

$$(x, y, z) + (x', y', ..z') = (x + x', y + y', z + z')$$

y

$$\alpha(x, y, z) = (\alpha x, \alpha y, \alpha z)$$

donde $\alpha \in \mathbb{R}$.

En adición a \mathbb{R}^3 se le asigna una estructura métrica mediante el producto interior canónico (escalar o punto)

$$(x, x, z) \cdot (x', y', z') = xx' + yy' + zz'$$

que induce la norma

$$\|x\| = \|(x, y, z)\| = \sqrt{(x, y, z) \cdot (x', y', z')}$$

y la distancia.

$$d(x, y) = \|x - y\|$$

A R^3 con la estructura algebraica y métrica recién definidas se le conoce como “Espacio Euclideo tridimensional”

6.1.1. Redes en \mathbb{R}^3

En el Espacio Euclideo tridimensional \mathbb{R}^3 la red L generada por un conjunto linealmente independiente se define como

$$L = \{P \in R^3 \mid P = ha + kb + lc; h, k, l \in \mathbb{Z}\}$$

6.1.2. Propiedades generales de las redes

Para cualesquiera elementos $x \in L$, $y \in L$ definimos su suma $x + y$ como su suma en \mathbb{R}^3 .

Similarmente, para cualquier $x \in \mathbb{L}$ y $k \in \mathbb{Z}$ definimos el producto por escalares kx como el producto del número k y el vector x de \mathbb{R}^3 .

Algunas de las propiedades más elementales e importantes de las redes en \mathbb{R}^3 están dadas por el siguiente teorema:

Teorema: Sea L una red en \mathbb{R}^3 con la suma y producto por escalares definidos anteriormente. Entonces L es un módulo sobre el anillo de los enteros.

Más específicamente:

- 1) $\forall x, y \in L \ x + y \in L$ (cerradura bajo suma)
- 2) $\forall x, y \in L \ x + y = y + x$ (propiedad conmutativa de la suma)
- 3) $\forall x, y, z \in L \ (x + y) + z = x + (y + z)$ (propiedad asociativa de la suma)
- 4) $\exists \bar{0} \in L$ tal que $\forall x \in L \ \bar{0} + x = x + \bar{0} = x$ (elemento neutro bajo suma)
- 5) $\forall x \in L \exists (-x) \in L$ tal que $x + (-x) = (-x) + x = \bar{0}$ (inverso aditivo)
- 6) $\forall k \in \mathbb{Z}$ y $\forall x \in L \ kx \in L$ (cerradura bajo multiplicación por enteros)
- 7) $\forall k \in \mathbb{Z}$ y $\forall x, y \in L \ k(x + y) = kx + ky$ (propiedad distributiva)
- 8) $\forall k, l \in \mathbb{Z}$ y $\forall x \in L \ (k + l)x = kx + lx$ (otra propiedad distributiva)
- 9) $\forall k, l \in \mathbb{Z}$ y $\forall x \in L \ (kl)x = k(lx)$ (propiedad asociativa)
- 10) $\forall x \in L \ 1x = x$

Demostración: Las propiedades 2,3,7,8,9 y 10 se valen en L porque se valen ya en \mathbb{R}^3

1) si $x \in L$ y $y \in L$ entonces hay enteros $\{x_i\}_{i=1,n}$ y $\{y_i\}_{i=1,n}$ tales que $x = \sum_{i=1}^n x_i a_i$ y $y = \sum_{i=1}^n y_i a_i$. Consecuentemente $x + y = \sum_{i=1}^n (x_i + y_i) a_i$ y $x + y \in L$ pues Z es cerrado bajo adición.

4) El vector $\bar{0} = \sum_{i=1}^n 0a_i$ está en L y es simultáneamente el vector cero en R^n . La propiedad 4 se desprende de la propiedad correspondiente de R^n .

5) Dado que $x = \sum_{i=1}^n x_i a_i$ $-x = \sum_{i=1}^n (-x_i) a_i$, y $-x$ está simultáneamente en L y es el inverso de x visto como un elemento de R^n . Consecuentemente la propiedad 5 se desprende de la propiedad correspondiente del espacio vectorial R^n .

6) Si $x = \sum_{i=1}^n x_i a_i$ y $k \in \mathbb{Z}$ entonces $kx = \sum_{i=1}^n (kx_i) a_i$ que se encuentra en L como consecuencia del hecho de que Z es cerrado bajo multiplicación.

En pocas palabras: La suma de dos vectores de la red es un vector de la red y todos los múltiplos enteros de un vector de la red son vectores de la red.

También vemos que las primeras 5 propiedades en el teorema son los axiomas para un grupo abeliano.

6.1.3. Cambio de base

Para una red dada la elección de base (y de celda unidad) no es única. Por ello surge espontáneamente la pregunta: ¿cuándo dos bases $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ y $B = \{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ representan la misma red?

Dado que A y B son ambas bases, para cualquier $1 \leq i \leq n$ tenemos que

$$a_i = \sum_{j=1}^n h_{ij} b_j$$

para ciertos enteros h_{ij} . Alternativamente, para todo $1 \leq i \leq n$ tenemos que

$$b_i = \sum_{j=1}^n h'_{ij} a_j$$

para algunos enteros h'_{ij}

Esto significa que las matrices enteras h_{ij} y h'_{ij} son inversas la una de la otra y

$$\det(h_{ij}) = (\det(h'_{ij}))^{-1}$$

pero siendo matrices enteras ambos determinantes han de ser enteros y

$$\det(h_{ij}) = \det(h'_{ij}) = \pm 1$$

La última ecuación nos da una condición necesaria y suficiente para que las bases A y B representen la misma red.

En R^3 el volumen del paralelepípedo generado por $\{a, b, c\}$ está dado por

$$a_1 \cdot a_2 \times a_3 = (\pm 1)(b_1 \cdot b_2 \times b_3)$$

de modo que todas las celdas unidad (primitivas) tienen el mismo volumen.

6.1.4. Direcciones reticulares

En general una dirección reticular es definida como la dirección de una recta que pasa al través de al menos dos puntos de la red. Puesto que los puntos de la red tienen coordenadas enteras en la base $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, tenemos que las direcciones reticulares son aquellas paralelas a vectores de la red.

Si un vector de la red $P \in L$ está dado por $P = \sum_{i=1}^n h_i a_i$; $h_i \in Z$ entonces conviene usar la abreviatura

$$[h_1, h_2 \dots h_n] = P = \sum_{i=1}^n h_i a_i$$

(siempre y cuando resulte claro del contexto cuál es la base usada). Las direcciones de la red serán, entonces, etiquetadas también mediante $[h_1, h_2 \dots h_n]$ donde además los enteros serán divididos por su máximo común divisor pues un factor multiplicativo no afecta las direcciones.

6.2. El tensor métrico.

Considere una red en \mathbb{R}^3 (a decir verdad, todo lo que sigue es válido también en espacios de mas dimensiones) generada por el conjunto linealmente independiente

$$\{a_1, a_2, a_3\}$$

de modo que todo vector p de \mathbb{R}^3 puede expresarse como

$$p = \sum_{i=1}^3 p^i a_i$$

donde los números p^i son las coordenadas del vector p en la base $\{a_1, a_2, a_3\}$.

Ya hemos visto que es posible introducir una base recíproca con vectores

$$\{a^1, a^2, a^3\}$$

definidos por

$$\begin{aligned} a^1 &= \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \\ a^2 &= \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \\ a^3 &= \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \end{aligned}$$

y que satisfacen las relaciones

$$a^i \cdot a_j = \delta_{ij}$$

Por ello si en la expresión para p mostrada anteriormente calculamos los términos $p \cdot a^j$ tendremos que

$$p \cdot a^j = \sum_{i=1}^3 p^i a_i \cdot a^j = \sum_{i=1}^3 p^i \delta_{ij} = p^j$$

y

$$p = \sum_{i=1}^3 p \cdot a^i a_i$$

Similarmente, es fácil ver que si $\{a_1, a_2, a_3\}$ es linealmente independiente,

entonces $\{a^1, a^2, a^3\}$ también lo es, pues

$$\begin{aligned}
 & a^1 \cdot a^2 \times a^3 \\
 &= \left(\frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \right) \cdot \left(\frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \times a^3 \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \right) \\
 &= \left(\frac{1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \right)^3 (a_2 \times a_3) \cdot ((a_3 \times a_1) \times (a_1 \times a_2)) \\
 &= \left(\frac{1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \right)^3 (a_2 \times a_3) \cdot [(a_3 \times a_1) \cdot a_2 a_1 - (a_3 \times a_1) \cdot a_1 a_2] \\
 &= \left(\frac{1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \right)^3 (a_2 \times a_3) \cdot [(a_3 \times a_1) \cdot a_2 a_1] \\
 &= \left(\frac{1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \right)^3 [(a_3 \times a_1) \cdot a_2] [(a_2 \times a_3) \cdot a_1] \\
 &= \left(\frac{1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \right)^3 (a_1 \cdot a_2 \times a_3)^2 \\
 &= \left(\frac{1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \right) \\
 &\neq 0
 \end{aligned}$$

Por ello todo $p \in \mathbb{R}^3$ también puede escribirse como

$$p = \sum_{i=1}^3 p_i a^i$$

pero calculando $p \cdot a_j$ tenemos que

$$p \cdot a_j = \sum_{i=1}^3 p_i a^i \cdot a_j = \sum_{i=1}^3 p_i \delta_{ij} = p_j$$

y

$$p = \sum_{i=1}^3 p \cdot a_i a^i$$

En particular tenemos que

$$a^j = \sum_{i=1}^3 a^j \cdot a^i a_i$$

y

$$a_j = \sum_{i=1}^3 a_j \cdot a_i a^i$$

y si definimos

$$g_{ij} = a_i \cdot a_j$$

y

$$g^{ij} = a^i \cdot a^j$$

tenemos que

$$a^j = \sum_{i=1}^3 g^{ij} a_i$$

y

$$a_j = \sum_{i=1}^3 g_{ij} a^i$$

A la matriz G cuyas entradas son g_{ij} se le conoce como tensor métrico. A la matriz cuyas entradas son g^{ij} la denotaremos como G^* . Debe de notarse que G y G^* son simétricas dado que, para todo i, j

$$\begin{aligned} g_{ij} &= a_i \cdot a_j = a_j \cdot a_i = g_{ji} \\ g^{ij} &= a^i \cdot a^j = a^j \cdot a^i = g^{ji} \end{aligned}$$

De las fórmulas anteriores tenemos que, para todo $p \in \mathbb{R}^3$

$$p^j = p \cdot a^j = \sum_{i=1}^3 g^{ij} p \cdot a_i = \sum_{i=1}^3 g^{ij} p_i$$

y

$$p_j = p \cdot a_j = \sum_{i=1}^3 g_{ij} p \cdot a^i = \sum_{i=1}^3 g_{ij} p^i$$

de modo que conociendo el tensor métrico es posible pasar de las coordenadas $\{p_i\}$ a las coordenadas $\{p^j\}$ y viceversa. Por cierto, las coordenadas $\{p_i\}$ reciben el pintoresco nombre de componentes o coordenadas covariantes de p en tanto que las coordenadas $\{p^j\}$ reciben el de componentes o coordenadas contravariantes de p .

Si consideramos que

$$(GG^*)_{hj} = \sum_i g_{hi} g^{ik} = \sum_i g_{hi} a^i \cdot a^j = a_h \cdot a^j = \delta_{hj}$$

y que

$$(G^*G)_{hj} = \sum_i g^{hi} g_{ij} = \sum_i g^{hi} a_i \cdot a_j = a^h \cdot a_j = \delta_{hj}$$

de modo que

$$G = (G^*)^{-1}$$

$$G^* = G^{-1}$$

6.2.1. La matriz de estructura.

Sea S la matriz que tiene en sus columnas las coordenadas de a_1 , a_2 y a_3 con respecto a una bases ortonormal. Podemos escribir esto como

$$S = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix}$$

y tenemos que

$$S^T S = \begin{pmatrix} a_1 \cdot a_1 & a_1 \cdot a_2 & a_1 \cdot a_3 \\ a_2 \cdot a_1 & a_2 \cdot a_2 & a_2 \cdot a_3 \\ a_3 \cdot a_1 & a_3 \cdot a_2 & a_3 \cdot a_3 \end{pmatrix} = G$$

y, tomando determinantes

$$\det(G) = \det(S^T S) = \det(S^T) \det(S) = \det(S)^2 = V^2$$

de modo que el volumen de la celda unidad es simplemente

$$V = \sqrt{\det(G)}$$

Análogamente puede establecerse que el volumen V^* de la celda unidad en espacio recíproco está dada por la fórmula

$$V^* = \frac{1}{V} = \sqrt{\det(G^*)}$$

productos interiores entre vectores.

De todo lo anterior, si p y q son dos vectores cualesquiera,

$$\begin{aligned} p \cdot q &= \sum_i^3 \sum_j^3 p_i q_j a^i \cdot a^j = \sum_i^3 \sum_j^3 p_i q_j g^{ij} \\ &= \sum_i^3 \sum_j^3 p_i q^j a^i \cdot a_j = \sum_i^3 p_i q^i \\ &= \sum_i^3 \sum_j^3 p^i q_j a_i \cdot a^j = \sum_i^3 p^i q_i \\ &= \sum_i^3 \sum_j^3 p^i q^j a_i \cdot a_j = \sum_i^3 \sum_j^3 p^i q^j g_{ij} \end{aligned}$$

y los productos interiores pueden calcularse con cualquiera de estas expresiones.

En particular

$$\begin{aligned} |p|^2 &= \sum_i^3 p_i p^i = \sum_i^3 \sum_j^3 p_i p_j g^{ij} = \sum_i^3 \sum_j^3 p^i p^j g_{ij} \end{aligned}$$

sirven para calcular normas de vectores.

6.2.2. Conversiones entre representaciones.

Si la red está dada en términos de a , b , c , α , β y γ como al principio de estas notas, el tensor métrico puede calcularse trivialmente como

$$G = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos(\gamma) & ac \cos(\beta) \\ ba \cos(\gamma) & b^2 & bc \cos(\alpha) \\ ca \cos(\beta) & cb \cos(\alpha) & c^2 \end{pmatrix}$$

Alternativamente, si la información dada es G

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{g_{11}} \\ b &= \sqrt{g_{22}} \\ c &= \sqrt{g_{33}} \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{g_{23}}{ab} = \frac{g_{32}}{ab} \\ \beta &= \frac{g_{13}}{ac} = \frac{g_{31}}{ac} \\ \gamma &= \frac{g_{12}}{ab} = \frac{g_{21}}{ab} \end{aligned}$$

Otra conversión interesante es la que existe entre S y G . Ya hemos visto que

$$G = S^T S$$

y si nos dan G es posible determinar S , pero nótese que la S dada será única exclusivamente hasta una rotación o reflexión, pues dos matrices de estructura S_1 y S_2 que difieren por una transformación ortogonal O

$$S_2 = OS_1$$

tendrán tensores métricos iguales puesto que

$$G_2 = S_2^T S_2 = (OS_1)^T (OS_1) = S_1^T O^T OS_1 = S_1^T S_1 = G_1$$

Una manera de determinar S a partir de G es mediante la descomposición de Choleski, pero para ello referimos al lector a su texto favorito de álgebra lineal (también pueden usarse métodos basados en eigenvectores y eigenvalores).

Apéndice A

Ejercicios

1- Encuentre una (hay muchas posibilidades) celda primitiva para la red cúbica tipo I (centrada en el cuerpo). Recuerde que $a = b = c$ y que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Demuestre que las posiciones reticulares son todas del tipo $\frac{1}{2}[hkl]$ donde h, k y l son enteros y son todos pares o todos nones.

2- Demuestre que si un objeto es simétrico bajo una rotación de $\frac{2\pi m}{n}$ entonces también es simétrico bajo una rotación de $\frac{2\pi}{n}$.

3- Explique porqué no se habla de estructuras tetragonales centradas en una de sus caras, de estructuras tetragonales centradas en (todas) las caras ni de estructuras romboedrales centradas en las caras.

4- Considere una red cúbica I (BCC). Sean \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} los vectores que generan la celda estándar (no primitiva). Demuestre que la red recíproca está dada por todos los vectores de la forma

$$G = u\hat{a}^* + v\hat{b}^* + w\hat{c}^*$$

donde $u + v + w$ es par.

5- Considere un cristal cúbico centrado en el cuerpo (I). Suponga que un haz de electrones incide en la dirección $[111]$. Bosquejar el correspondiente patrón de difracción.

Agradecimientos

El autor agradece a Patricia Santiago el haberlo enboletado en otro curso. ¡La próxima le cobro!. Nuestro agradecimiento también va al Dr. David Romeu quien realizó todas las ilustraciones.

Índice alfabético

- índices de Miller para direcciones, 2
- índices de Miller para planos, 7
- ángulo de Bragg, 34
- ángulos interaxiales, 1

- base, 4

- cambio de base en redes, 44
- celda centrada en el cuerpo, 2
- celda primitiva, 2
- celda unidad, 1
- celdas centradas en las caras, 3
- clivaje, 18
- construcción de Ewald, 33
- crystal, 4

- deslizamiento, 23
- difracción, 29
- dirección cristalográfica, 2
- Dirichlet, 36
- dispersión elástica, 31

- ecuación de Bragg, 34
- ecuaciones de Laue, 33
- eje de zona, 35
- ejes cristalinos, 1
- esfera de Ewald, 31
- espacio Euclideo tridimensional, 43
- estructura compacta, 8
- estructura de diamante, 10
- estructura del cloruro de cesio, 10
- estructura del cloruro de sodio, 9
- estructura del sulfuro de zinc, 11
- estructura hexagonal compacta (hcp), 8
- exfoliación, 18

- funciones periódicas, 39
- funciones periódicas en una red, 41

- grupo espacial, 23
- grupo puntual, 23
- grupos bidimensionales, 25
- grupos espaciales tridimensionales, 26
- grupos puntuales tridimensionales, 26

- haces difractados, 31
- haz transmitido, 31

- inversión central, 22

- ley de Bragg, 33
- ley de la constancia entre los ángulos, 18
- ley de los índices racionales, 18

- módulo sobre el anillo de los enteros, 44
- matriz de estructura, 49

- notación de Hermann-Mauguin, 22
- notación de Schönflies, 22

- operaciones puntuales, 23

- parámetros de red, 1
- patrón de difracción, 31
- planos cristalinos, 6
- planos cristalográficos, 6

- recíproca de la recíproca, 18
- red, 1
- red de Bravais, 1

red FCC, 5
red recíproca, 15
redes bidimensionales, 23
redes no primitivas, 2
reflexiones, 22
rejilla de difracción, 31
restricción cristalográfica, 22, 23
rotaciones, 22
rotoinversiones, 23
rotoreflexiones, 23

secuencia de apilamiento, 8
simetría, 21

tensor métrico, 46
tornillo, 22
traslaciones, 21

volumen de la celda recíproca, 16
volumen de la celda unidad, 1
Voronoi, 36

Wigner-Seitz, 36

zonas de Brillouin, 36