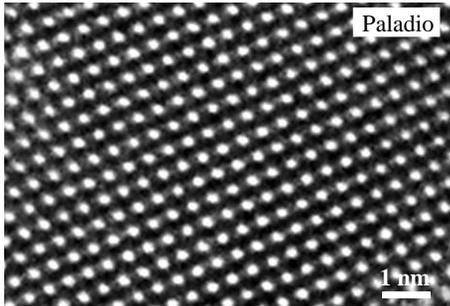


Redes cristalinas

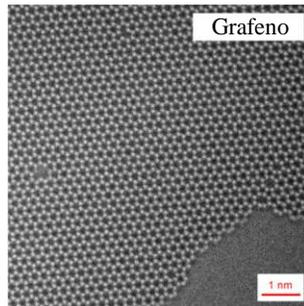
Cristales

- Un sólido cristalino se forma agrupando átomos en un entorno constante.
- Las propiedades del material dependen fuertemente de cómo sea el ordenamiento cristalino.

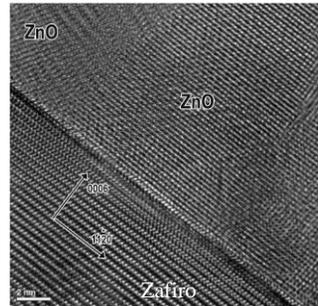
Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución



<https://www.knmf.kit.edu/TEM.php>



<https://www.salve-project.de/>



<http://www.microscopy.cz/>

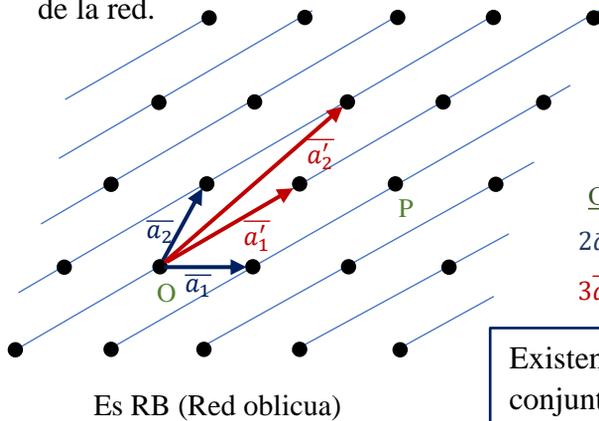
Necesitamos de una serie de definiciones geométricas para trabajar con estructuras cristalinas.

Red de Bravais (RB)

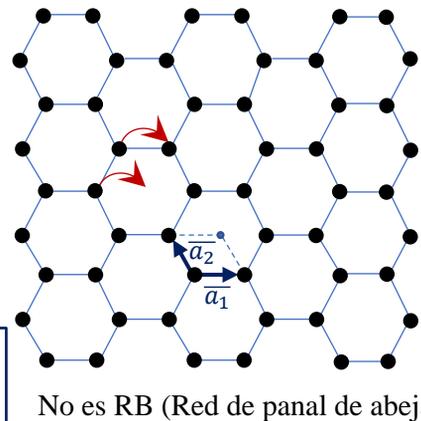
Arreglo periódico de unidades que se repiten. Unidades → Átomos, grupos de átomos, moléculas, etc.

Definiciones

- 1) Arreglo infinito de puntos discretos que se ve exactamente igual desde cualquiera de los puntos de la red.

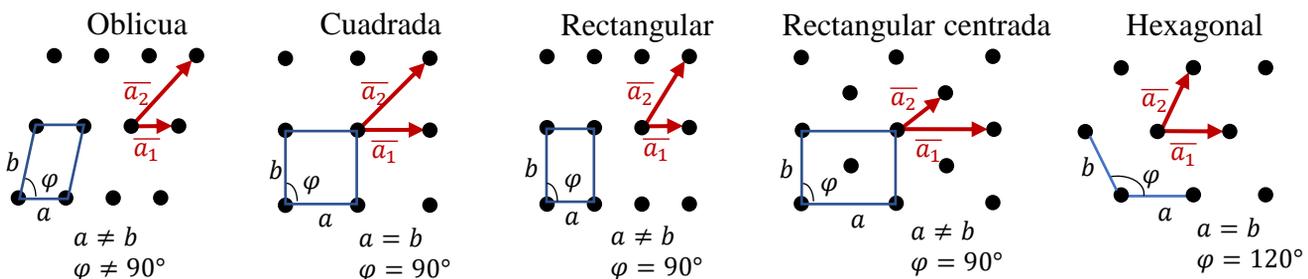


Existen infinitos conjuntos de VP.



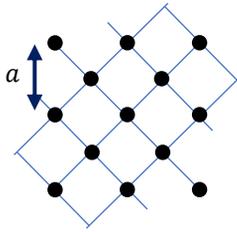
- 2) Todos los puntos \vec{R} tal que $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ ($\forall n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$)
 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3 \rightarrow$ Vectores linealmente independientes (*vectores primitivos* -VP-) que generan la red.

Redes de Bravais en 2D



Redes cristalinas: Redes en 2D y 3D

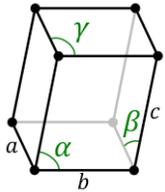
¿Qué sucede con la red cuadrada centrada?



→ Es una red cuadrada de lado $a/\sqrt{2}$

Redes de Bravais en 3D

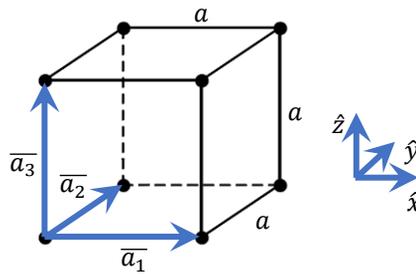
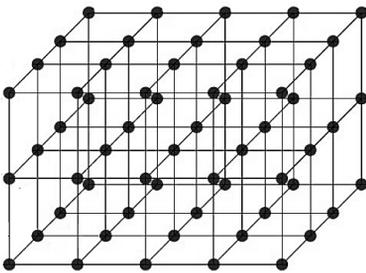
La red general es la triclínica. Hay 13 casos especiales.



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$

Red cúbica simple (SC, simple cubic)



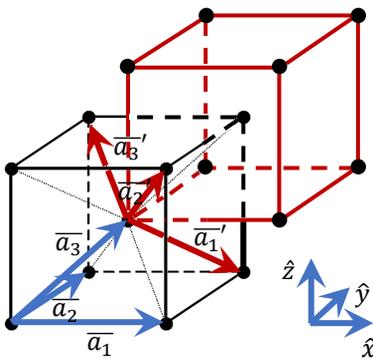
VP

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

$$\bar{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\bar{a}_3 = a\hat{z}$$

Otras redes de simetría cúbica



$$\bar{a}_1' = (a/2)(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

$$\bar{a}_2' = (a/2)(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

$$\bar{a}_3' = (a/2)(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

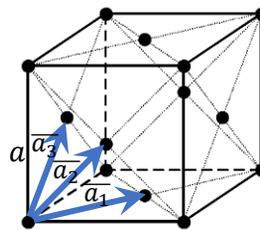
Cúbica centrada en el cuerpo (BCC, body-centered cubic)

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

$$\bar{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\bar{a}_3 = (a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

(14 elementos pueden cristalizar en esta estructura: Cr, Fe, K, Li, Na, etc.)



Cúbica centrada en las caras (FCC, face-centered cubic)

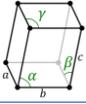
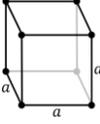
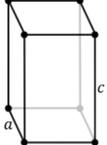
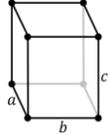
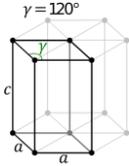
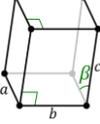
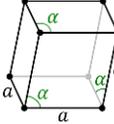
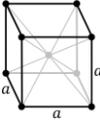
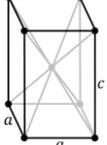
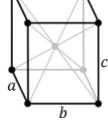
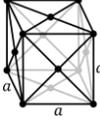
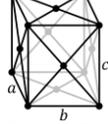
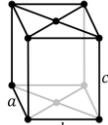
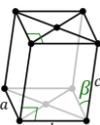
$$\bar{a}_1 = (a/2)(\hat{x} + \hat{y})$$

$$\bar{a}_2 = (a/2)(\hat{x} + \hat{z})$$

$$\bar{a}_3 = (a/2)(\hat{y} + \hat{z})$$

(24 elementos pueden cristalizar en esta estructura: Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, etc.)

Redes cristalinas: Redes de Bravais en 3D – Celda primitiva

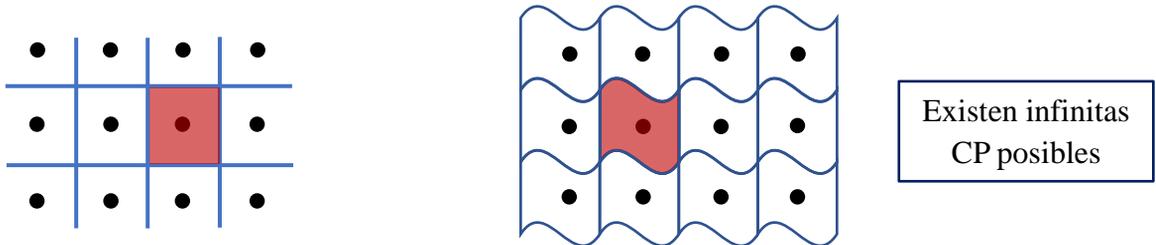
	 Cúbica $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrónica $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Monoclónica $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$
Simple						
Centrada en el cuerpo						
Centrada en las caras		Equivalente a una tetragonal centrada en el cuerpo				
Centrada en las bases	Equivalente a una tetragonal simple	Equivalente a una tetragonal simple				

Número de coordinación (NC)

Es el número de primeros vecinos de un punto de la red. → Ejemplos: SC: 6; BCC: 8; FCC: 12.

Celda primitiva (CP)

Volumen del espacio que al ser trasladado a través de todos los vectores de la RB llena el espacio sin que haya ni superposiciones ni vacíos. Contiene exactamente un punto de la red.

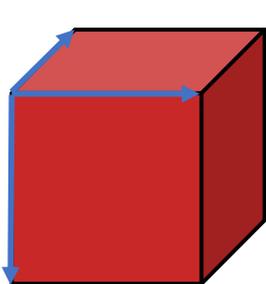


n : densidad de puntos de la red, v : volumen de la celda primitiva → $nv = 1$ → $v = 1/n$.

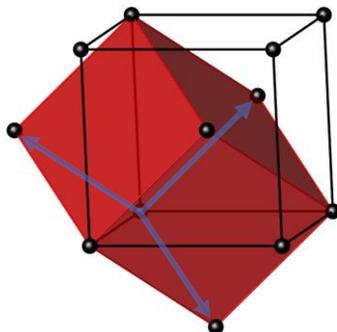
El volumen de una celda primitiva es independiente de la elección de la celda.

Una elección trivial de la CP consiste en el paralelepípedo definido por los VP $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

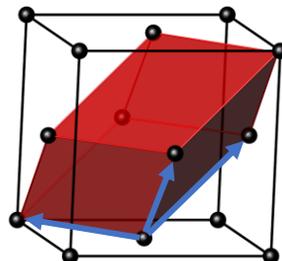
→ Todos los puntos \vec{r} , tal que $\vec{r} = x_1\vec{a}_1 + x_2\vec{a}_2 + x_3\vec{a}_3$, $x_i \in [0, 1)$.



CP de una SC



CP de una BCC



CP de una FCC

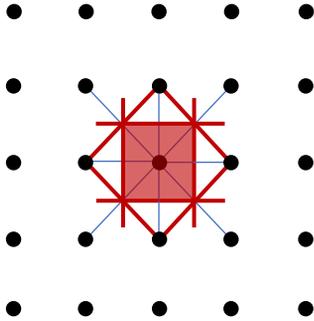
Desventaja
No siempre presenta la simetría deseada de la RB y depende del conjunto de VP.

Redes cristalinas: Celda primitiva y celda unidad

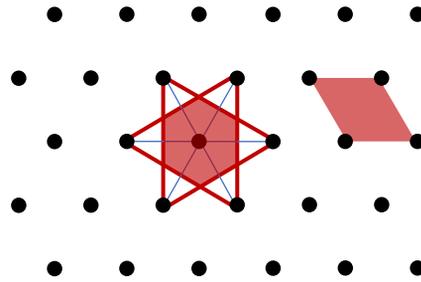
Celda de Wigner-Seitz (WZ)

Es una CP que no depende de los VP elegidos, y mantiene la simetría de la red. Para un punto dado, es la región del espacio que se encuentra más cercana a ese punto que a cualquier otro de la red.

Se construye trazando líneas que conectan al punto con los de su alrededor, bisecando cada línea con un plano, y tomando al poliedro más pequeño.



Celda de WZ de una red cuadrada

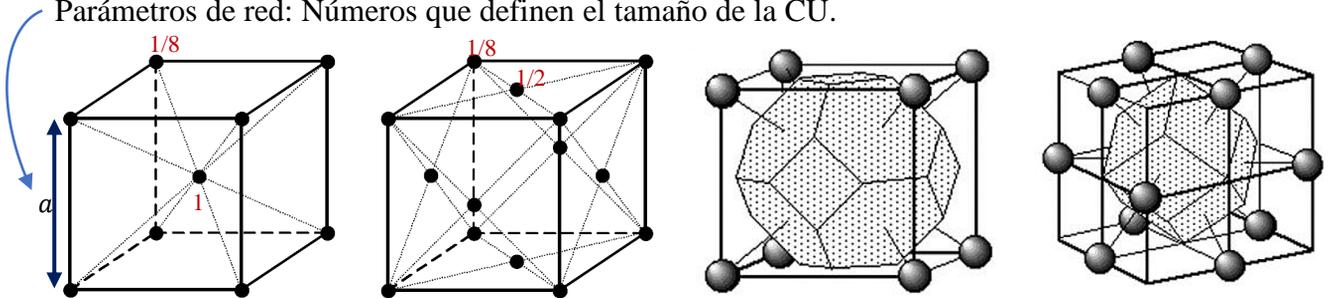


Celda de WZ de una red hexagonal

Celda unidad no-primitiva

Celda unidad convencional o celda unidad (CU): Volumen del espacio que al ser trasladado a través de un subconjunto de vectores de la RB llena el espacio sin que haya ni superposiciones ni vacíos.

Parámetros de red: Números que definen el tamaño de la CU.



CU cúbica de una BCC

CU cúbica de una FCC

Celda de WZ de una BCC

Celda de WZ de una FCC

Una CU es en general más grande que una CP

BCC: CU cúbica → volumen de 2 veces la CP.

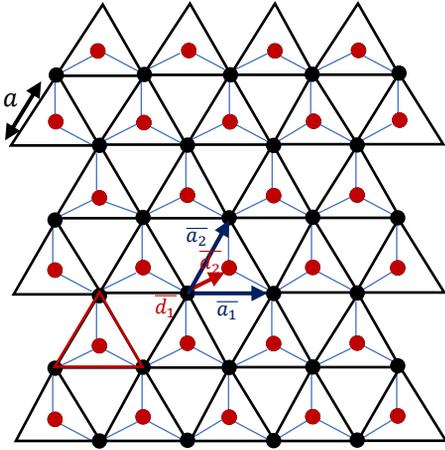
FCC: CU cúbica → volumen de 4 veces la CP.

Redes cristalinas: Red con una base

Estructura cristalina; Red con una base

Todos los puntos \bar{R} tal que $\bar{R} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3 + \bar{d}_i, \forall n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}, \{\bar{d}_i\} = \{\bar{d}_1, \bar{d}_2, \dots, \bar{d}_N\}$.

RB + descripción del arreglo de elementos (átomos/iones/moléculas) dentro de una CP (base).



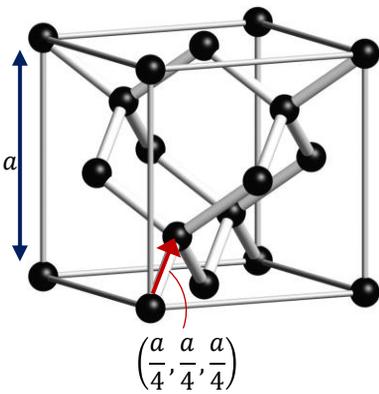
$$\begin{aligned}\bar{a}_1 &= a\hat{x} \\ \bar{a}_2 &= \frac{a}{2}\hat{x} + \sqrt{3}\frac{a}{2}\hat{y} \\ \bar{d}_1 &= \mathbf{0} \\ \bar{d}_2 &= \frac{a}{2}\hat{x} + \sqrt{3}\frac{a}{6}\hat{y}\end{aligned}$$

Una “estructura cristalina” consiste en copias idénticas de la misma unidad física (base), que se ubica en cada punto de la RB.

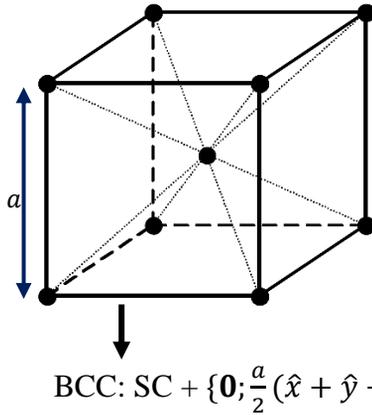
El término “red con una base” es más general y no requiere de la existencia de una unidad física asociada.

La red de panal de abejas se puede describir como una red hexagonal con una base de 2 elementos.

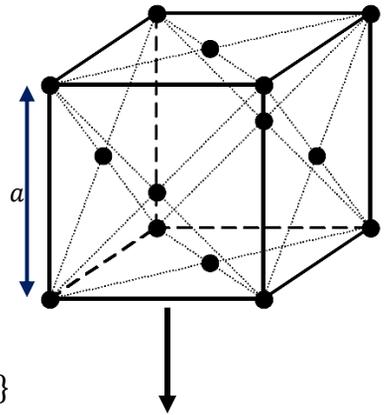
Ejemplos en 3D. El concepto se puede utilizar también para enfatizar la simetría de una RB.



Diamante: 2 FCC interpenetradas.
FCC + $\{\mathbf{0}; \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$

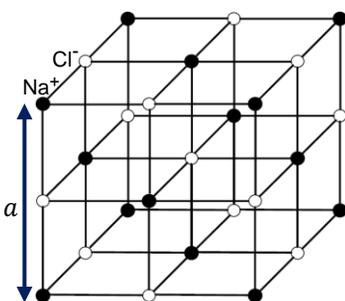


BCC: SC + $\{\mathbf{0}; \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$

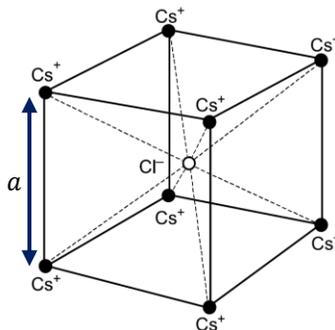


FCC: SC + $\{\mathbf{0}; \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}); \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}); \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})\}$

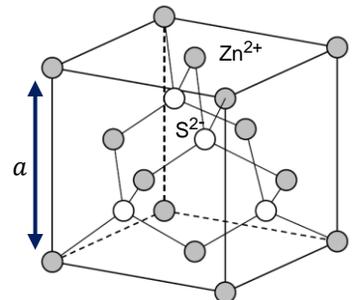
Ejemplos de estructuras diatómicas



Cloruro de Sodio
FCC + $\{\text{Na}^+: \mathbf{0}, \text{Cl}^-: \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$



Cloruro de Cesio
SC + $\{\text{Cs}^+: \mathbf{0}, \text{Cl}^-: \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$

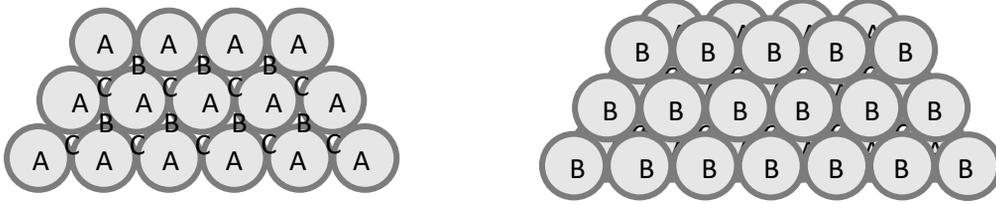


Sulfuro de Zinc (Zinc blenda)
FCC + $\{\text{Zn}^{2+}: \mathbf{0}, \text{S}^{2-}: \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\}$

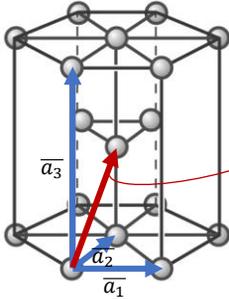
Redes cristalinas: Empaquetamiento – Red Recíproca

Empaquetamiento compacto

Apilamos pequeñas esferas rígidas (“átomos”) que se atraen e intentan acercarse lo máximo posible.



Continuamos apilando a las esferas → ...ABCABC... (FCC) ó ...ABABAB... (HCP).

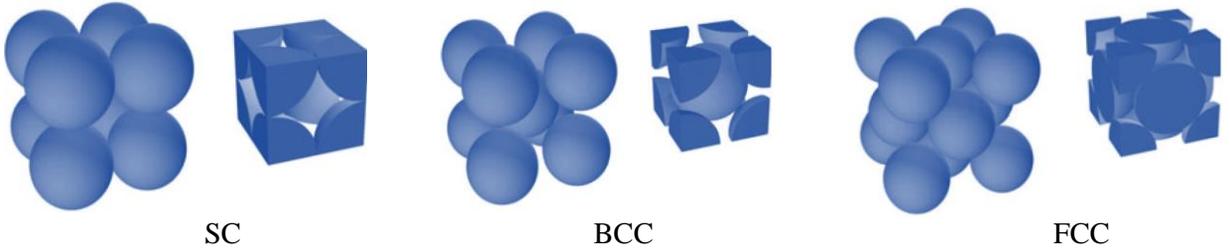


Hexagonal compacta (HCP, *hexagonal close-packed*)
Hexagonal simple + base de 2 átomos.

$$\frac{1}{3}\overline{a_1} + \frac{1}{3}\overline{a_2} + \frac{1}{2}\overline{a_3}$$

Unos 30 elementos cristalizan en esta estructura:
Cd, Co, Mg, Nd, Ti, Zn, etc.

Comparemos el apilamiento de una SC, BCC, y FCC.



SC

BCC

FCC

¡La SC es la menos compacta de las estructuras!