Análisis de redes de Bravais - Cristalografía

Brayan Santiago Amorocho Lizcano María Sofía Cárdenas Canchón

Universidad Industrial de Santander

27/10/2022

Índice

1.	Intro	oduccio	on	2		
2.	2.1.2.2.2.3.	Redes Sistem	de Bravais bidimencionales	3 3		
3.	Procedimiento y análisis de resultados					
	3.1.	Redes	de Bravais bidimensionales	5		
		3.1.1.	Red cristalina bidimensional	5		
		3.1.2.	Detalles geométricos - 4 murales	6		
		3.1.3.	Teselados de M.C	7		
	3.2.	Redes	de Bravais tridimensionales	7		
	3.3.	Sistema cúbico simple, bcc y fcc				
	3.4.	Vector	res recíprocos	9		
		3.4.1.	Sistema cúbico simple	10		
		3.4.2.	Sistema bcc	10		
		3.4.3.	Sistema fcc	10		
4.	Con	clusion	es y Recomendaciones	11		

Resumen

La simetría que expresan las redes de Bravais es objeto de estudio de muchas áreas, ya que se evidencian patrones, o celdas primitivas, que logran reproducir la geometría de las estructuras cristalinas a través de réplicas de esta misma. En física, genera una interesante aplicación en el álgebra lineal, es por esto mismo que el objetivo de este proyecto consiste en analizar y parametrizar los posibles vectores y celdas primitivas asociadas a distintas figuras y patrones. Asimismo, se estudian los distintos sistemas bidimensionales y tridimensionales que se generan. Todo lo planteado se realiza

empleando análisis vectorial y todo el conjunto de técnicas que este campo provee, facilitando la comprensión y desarrollo del estudio. Además de esto, se cuenta con la ayuda de herramientas computacionales tales como Python, Paint y GeoGebra que contribuyen a la visualización y mejor comprensión.

1. Introducción

Para los físicos, la naturaleza es simetría, Leon M. Lederman y Christopher T. Hill en su libro La simetría y la belleza del universo¹, expresan: "La simetría dicta las leyes básicas de la física y define las fuerzas fundamentales de la naturaleza", con la misma idea, según Galeno, el filósofo estoico Crisipo sostenía que "la belleza no consiste en los elementos, sino en la simetría de las partes"². Un ejemplo claro de que la naturaleza es simetría lo aporta Auguste Bravais, físico francés que en 1850 encontró que ciertos patrones definidos lograban respresentar la totalidad de la estructura cristalina a través de simetrías. A estos patrones se les denominó celdas unitarias, a las celdas más pequeñas capaces de describir la estructura cristalina se les denominó celdas primitivas, y vectores primitivos a los vectores base que las forman.

En este artículo se estudian las redes de Bravais bidimensionales y tridimensionales³, los distintos sistemas que generan, sus aplicaciones geométricas y los alcances matemáticos y físicos que se puedan obtener desde el punto de vista algebráico, poniendo en práctica conocimiento de vectores y las operaciones entre estos. En la Sección [2] se discute la metodología empleada, mientras que en la Sección [3] se presenta el análisis del problema y los resultados del mismo. Se finaliza el artículo con las conclusiones y recomendaciones en la Sección [4].

2. Metodología

2.1. Redes de Bravais bidimencionales

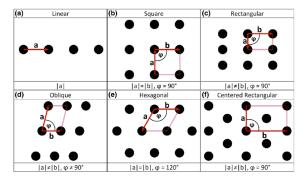


Figura 1: Las 5 redes de Bravais bidimensionales fundamentales.

¹Se puede consultar en: *La simetría y la belleza del Universo* [1]

²Se puede consultar en: *El concepto de belleza en el mundo antiguo y su recepción en Occidente*[2]

³Para más información: *Unit cell* [3]

Auguste Bravais se dio cuenta de que replicando un arreglo geométrico simple, se puede describir una estructura cristalina. En otras palabras, una red de puntos puede ser generada por la combinación lineal de dos vectores no coplanares, también llamados vectores primitivos. Como se observa en la figura (1), para el caso bidimensional existen 5 redes fundamentales (se descarta el caso lineal, pues no se considera bidimensional).

En ese orden de ideas, se realiza un análisis de las celdas y vectores primitivos asociados cada imagen de la figura (2). Se plantea encontrar todos los vectores primitivos posibles que puedan recrear los patrones presentados y las celdas primitivas que generan estos mismos. Para ello, se hace uso de Paint, un programa de editor de imágenes que permite una clara visualización del análisis presentado, así como de la herramienta computacional Python, que perimitió la replicación de una red cristalina bidimensional.



Figura 2: Red cristalina bidimensional, detalles geométricos y teselados de M.C.

2.2. Redes de Bravais tridimensionales

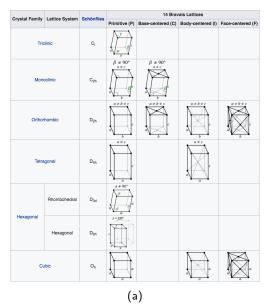
Para el caso tridimensional existen 14 redes fundamentales, clasificadas en 7 grupos: monoclínico, triclínico, ortorómbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal y cúbico, como se observa en la figura (3). Se propone demostrar que los volúmenes presentados en la gráfica (3b) corresponden a los volúmenes ocupados por las redes de la tabla (3a). Para ello, se hace uso del álgebra lineal, recordando que el producto mixto entre tres vectores indica el volumen de la figura geométrica (tridimensional) que componen estos mismos

2.3. Sistema cúbico simple, bcc y fcc

El sistema cúbico se caracteriza por tener el mismo módulo para sus tres vectores primitivos. El caso más simple se da cuando $\vec{a}=\hat{\imath},\ \vec{b}=\hat{\jmath},\ \vec{c}=\hat{k}.$ A partir de este sistema se definen otros más, como el sistema cúbico de cara centrada (fcc) o el sistema cúbico de cuerpo centrado (bcc), ambos se aprecian en la figura (4).

Se propone demostrar que un sistema bcc puede ser descrito por los vectores primitivos:

$$\vec{a} = a\hat{\imath}, \ b = a\hat{\jmath}, \ c = a(\hat{\imath} + \hat{\jmath} + \hat{k})/2,$$



Crystal family	Lattice system	Volume
Tri	clinic	$abc\sqrt{1-\cos^2lpha-\cos^2eta-\cos^2\gamma+2\coslpha\coseta\cos\gamma}$
Mon	oclinic	$abc \sin \beta$
Ortho	rhombic	abc
Tetra	agonal	a^2c
	Rhombohedral	$a^3\sqrt{1-3\cos^2lpha+2\cos^3lpha}$
Hexagonal	Hexagonal	$\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$
C	ubic	a^3

Figura 3: Las 14 redes de Bravais tridimensionales junto a su respectivo volumen.



Figura 4: En el sistema fcc existen puestos en el centro de cada cara, mientras que en el sistema bcc solo hay en el centro del cubo.

y también por los vectores primitivos:

$$\vec{a} = a(\hat{\jmath} + \hat{k} - \hat{\imath})/2, \ b = a(\hat{k} + \hat{\imath} - \hat{\jmath})/2, \ c = a(\hat{\imath} + \hat{\jmath} - \hat{k})/2.$$

Asimismo, se propone mostrar que un sistema fcc puede ser descrito por los vectores primitivos [4]:

$$\vec{a} = a(\hat{\jmath} + \hat{k})/2, \ b = a(\hat{\imath} + \hat{k})/2, \ c = a(\hat{\imath} + \hat{\jmath})/2,$$

de igual forma se propone dibujar la celda primitiva, además de calcular su volumen. Para ello, se realizará una gráfica donde se mostrará que los arreglos de vectores efectivamente recrean un sistema fcc o bcc según el caso.

2.4. Vectores recíprocos

Una red recíproca está definida como[5]:

$$\vec{a'} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \qquad \vec{b'} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \qquad \vec{c'} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \tag{1}$$

donde $\hat{e}^{i'} \cdot \hat{e}_j = \delta^{i'}_j$. Se propone expresar los vectores y las celdas recíprocas de los sistemas cúbico simple y los sistemas bcc y fcc mencionados en el inciso [2.3].

3. Procedimiento y análisis de resultados

3.1. Redes de Bravais bidimensionales

Como se mencionó en la sección [2.1], se trabaja sobre la figura (2) y se encuentran los vectores y celdas primitivas. La figura se compone de 3 partes: Una red cristalina bidimensional (Izquierda), 4 murales (centro) y 4 teselados (derecha). Se trabajó de forma diferente cada uno de ellos y por esta razón se expondrán de forma independiente:

3.1.1. Red cristalina bidimensional

La red puede ser descrita por infinitos pares de vectores, puesto que existen infinitos vectores que puedan ser linealmente independientes. Sin embargo, es importante aclarar que en el presente artículo se ahonda sobre los vectores y celdas específicamente primitivos, que son aquellos patrones que se consideran más simples en toda la estructura.

Al comparar los resultados obtenidos en la figura (5) con los tipos fundamentales presentados en la figura (1) para el caso bidimensional, visualmente se descarta que sean del tipo cuadrado, rectancgular o rectangular centrado, ya su geometría no concuerda.

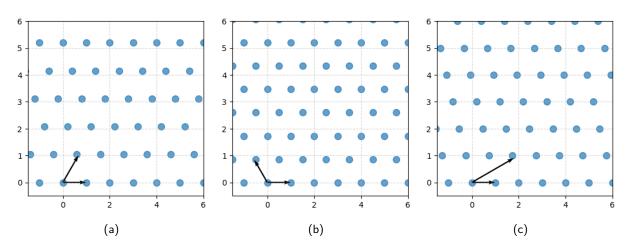


Figura 5: Vectores primitivos del arreglo cristalino bidimensional.

Al formar un triángulo de forma que los segmentos que unen sus vértices no pasen por encima de ningún otro punto, se forma un triángulo equilátero. Sus ángulos internos serán de 60°cada uno. Así, la malla se puede recrear a partir de dos vectores primitivos, pero también es posible hacer un poco de álgebra para determinar otros ángulos que se puedan formar.

La figura (5b) presenta el caso de la red hexagonal, donde los vectores base conforman un ángulo de 120° entre ellos, sin embargo, si se recrea el hexágono, se aprecia fácilmente que se puede dividir en 6 triángulos equiláteros, lo que sostiene el párrafo anterior. La figura (5a) y (5c) presentan el caso de las redes oblicuas, ya que el ángulo formado entre los vectores es diferente a 90°. En la primera imagen (5a), se aprecia perfectamente el triángulo equilátero mencionado y por ello mismo, su ángulo interno debe ser de 60°.

3.1.2. Detalles geométricos - 4 murales

Se analizaron las 4 figuras centrales y se encontraron los vectores y celdas primitivas asociadas (6). En la figura se aprecia que las redes fundamentales que se recrean son, la cuadrada (6a), (6b) y la rectangular (6d). Para la figura (6c) se aprecia como sí es evidente que la celda o la malla se reproduce con un "átomo" central, por lo que se podría calificar como red rectangular centrado. Al tratarse de arreglos bidimensionales, los vectores base deben ser dos, visualmente, es evidente definirlos como dos lados consecutivos de la celda que conforman. Se observa que en las 4 imágenes, los ángulos que se forman entre sus vectores base corresponde a 90°.

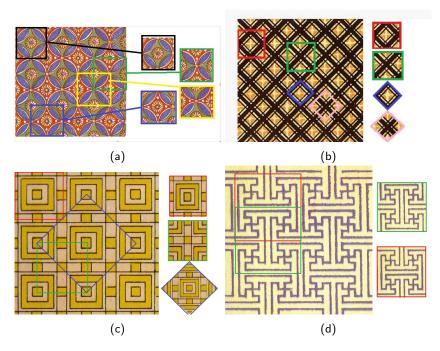


Figura 6: Vectores y celdas primitivas del arreglo de 4 murales.

3.1.3. Teselados de M.C.

Se estudiaron las 4 figuras restantes del arreglo y se definieron las celdas y vectores primitivos correspondientes a cada figura (7). Los patrones de las figuras a primera vista simulan ser simétricas, sin embargo tienen detalles que impiden que esto sea cierto y por tanto implique ver más al detalle. Como se observa, las celdas primitivas fueron más escasas debido a esta falta de simetría. Nuevamente, al tratarse de arreglos bidimensionales, los vectores base son dos, estos se asocian a cada malla y corresponden a dos líneas consecutivas de las que conforman la celda. Para los casos: (7a), (7b), la red asociada con la celda primitiva, es la rectangular, por otro lado, para los otros casos, (7c), (7d) las celdas primitivas son hexagonales.

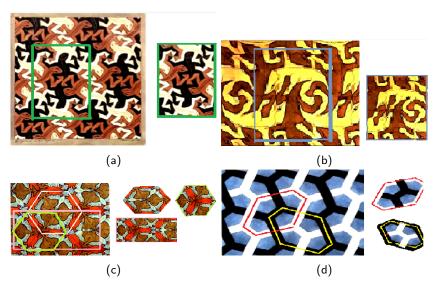


Figura 7: Vectores y celdas primitivas del arreglo de 4 teselados.

3.2. Redes de Bravais tridimensionales

Para evaluar los volúmenes de manera más generalizada, se demuestra en primer lugar el volumen para el caso triclínico, pues es aquel donde ni los vectores ni los ángulos tienen restricción.

Para ello, se recuerda la definición de producto mixto como volumen de un paralelepípedo formado por 3 vectores en \mathbb{R}^2 :

$$V = |\vec{a} \times \vec{b}| \cdot \vec{c} = \begin{vmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix},$$
 (2)

donde a, b, c, representan los vectores base o vectores primitivos del objeto geométrico mencionado anteriormente.

Continuando con la idea, se pueden tomar estos vectores y agruparlos en la siguiente matriz:

$$A = \left(\begin{array}{ccc} c_1 & c2 & c3 \\ a_1 & a2 & a3 \\ b_1 & b2 & b3 \end{array}\right),$$

de forma que det(A) represente el volumen de dicho paralelepípedo. Recordando por propiedades que el determinante de una matriz es igual al determinante de su transpuesta, y que el determinante de un producto de matrices es igual al producto de cada determinante, se llega a la siguiente expresión:

$$V^2 = det(A) \cdot det(A) = det(A) \cdot det(A^T) = det \left(\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 & a_1 & b_1 \\ c_2 & a_2 & b_2 \\ c_3 & a_3 & b_3 \end{pmatrix} \right),$$

que al resolver se obtiene:

$$V^{2} = \begin{vmatrix} \vec{c} \cdot \vec{c} & \vec{a} \cdot \vec{c} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{a} \cdot \vec{c} & \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} \\ \vec{b} \cdot \vec{c} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{b} \end{vmatrix}.$$
 (3)

Finalmente, como γ, α, β son los ángulos entre \vec{a} y \vec{b} , \vec{a} y \vec{c} y \vec{b} y \vec{c} respectivamente, se puede reescribir la ecuación 3 como:

$$V = |a||b||c|\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma},$$
(4)

A partir de esta expresión, se obtiene una solución general para el volumen de un paralelepípedo formado a partir de 3 vectores.

Ahora bien, como ya se mencionó anteriormente, la ecuación 4 corresponde a la red triclínica, sin embargo, es posible extrapolar esta ecuación a los demás tipos de redes empleando cálculos sencillos y álgebra lineal:

• *Monoclínica:* Cuando $\gamma = \alpha = 90^{\circ}$, la ecuación se puede reescribir como:

$$V = |a||b||c||\sqrt{1 - \cos^2 \beta} = |a||b||c||\sin \beta$$

- *Ortorómbico:* Cuando $\gamma = \beta = \alpha = 90^\circ$. Se obtiene que V = |a||b||c|
- **Tetragonal:** Cuando $\gamma = \beta = \alpha = 90^\circ$ y además |a| = |b|. Es fácil ver que $V = |a|^2 |c|$.
- *Romboédrico:* Si $\gamma = \beta = \alpha \neq 90^{\circ}$, y |a| = |b| = |c| entonces:

$$V = |a|^{3} \sqrt{1 - \cos^{2} \alpha - \cos^{2} \alpha - \cos^{2} \alpha + 2\cos^{2} \alpha \cos^{2} \alpha \cos^{2} \alpha} = |a|^{3} \sqrt{1 - 3\cos^{2} \alpha + 2\cos^{3} \alpha}$$

Hexagonal: Si $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$ y |a| = |b|, entonces:

$$V = |a|^2 |c| \sqrt{1 - \frac{1}{4}} = \frac{\sqrt{3}}{2} |a|^2 |c|$$

■ *Cúbico:* Cuando $\gamma = \beta = \alpha = 90^\circ$ y |a| = |b| = |c|. Se obtiene el volumen de un cubo: $V = |a|^3$

3.3. Sistema cúbico simple, bcc y fcc

La figura (8) presenta una porción del espacio obtenido tras combinar linealmente los tres vectores primarios. Se unen los puntos formando cubos para apreciar de una mejor manera los patrones modelados. Además, el prisma en color verde claro representa la celda primitiva formada por la familia de vectores base.

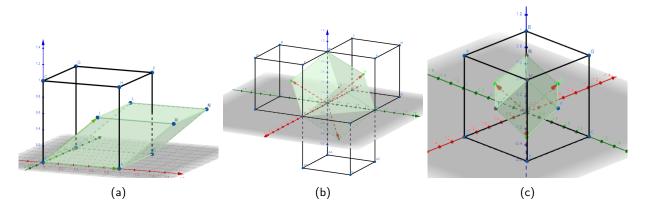


Figura 8: Sistemas cúbicos bcc (a), (b) y fcc (c) con sus vectores primitivos.

La figura (8a) presenta el primer caso, con la siguiente familia de vectores primitivos:

$$\vec{a} = a\hat{\imath}, \ b = a\hat{\jmath}, \ c = a(\hat{\imath} + \hat{\jmath} + \hat{k})/2,$$
 (5)

donde a es un escalar, que para la realización de la gráfica se asume como 1. Se observa que la familia de vectores efectivamente forma un sistema bcc, puesto que presenta un punto en el centro del cubo formado, tal como se visualiza en la figura (4). Asimismo, se observa que la celda primitiva tiene la forma de un paralelepípedo.

Por otra parte, el volumen de esta celda está dado por el producto mixto, que en este caso se calcula de la forma: $V = |\vec{a} \times \vec{b}| \cdot \vec{c} = \epsilon_{ijk} c^i a^j b^k$ con i,j,k=[1,2,3]. Así, el volumen está dado por $V = a^3/2$. La figura (8b), dada por la familia de vectores:

$$\vec{a} = a(\hat{\jmath} + \hat{k} - \hat{\imath})/2, \ b = a(\hat{k} + \hat{\imath} - \hat{\jmath})/2, \ c = a(\hat{\imath} + \hat{\jmath} - \hat{k})/2,$$
 (6)

también representa un sistema bcc, pues configurando adecuadamente los escalares de la combinación lineal, se obtiene de igual forma, un punto en el centro de cada cubo formado. En este caso, el volumen de la celda primitiva está dado por la misma expresión anterior, $V=a^3/2$.

Finalmente, la figura (8c) muestra una red cristalina fcc, puesto que al combinar los vectores adecuadamente se obtiene un punto en el centro de cada cara del cubo formado. El volumen calculado para este sistema es de $V=a^3/4$.

3.4. Vectores recíprocos

Retomando la ecuación 1 y los diferentes tipos de redes cúbicas mencionados en las secciones [2.3] y [3.3], se tiene:

3.4.1. Sistema cúbico simple

Para esta red se trabaja únicamente con un conjunto de vectores primitivos:

$$\vec{a} = a\hat{\imath}, \ \vec{b} = a\hat{\jmath}, \ \vec{c} = a\hat{k}, \tag{7}$$

los cuales son ortogonales. Al reemplazar sus valores en la ecuación 1, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\vec{a'} = \frac{1}{a}\hat{\imath}, \ \vec{b} = \frac{1}{a}\hat{\jmath}, \ \vec{c} = \frac{1}{a}\hat{k},$$
 (8)

es de notar que si a=1, los vectores permanecen invariantes frente a la transformación. De esta forma, el volumen de la celda primitiva será $V=\frac{1}{a^3}.$

3.4.2. Sistema bcc

En el inciso [3.3] se demostró que hay por lo menos dos conjuntos de vectores primarios (mencionados en las ecuaciones 5 y 6) que forman un sistema cúbico cuerpo centrado.

De esta forma, al aplicar 1 a la familia de vectores descrita en 5, se obtiene la siguiente familia:

$$\vec{a'} = \frac{1}{a}(\hat{\imath} - \hat{k}), \ \vec{b} = \frac{1}{a}(\hat{\jmath} - \hat{k}), \ \vec{c} = \frac{2}{a}(\hat{k}),$$
 (9)

con un volumen igual a: $V = \frac{2}{a^3}$

Por otra parte, para la familia de vectores descrita en 6 se tienen los siguientes recíprocos:

$$\vec{a'} = \frac{1}{a}(\hat{\jmath} + \hat{k}), \ \vec{b} = \frac{1}{a}(\hat{\imath} + \hat{k}), \ \vec{c} = \frac{1}{a}(\hat{\imath} + \hat{\jmath}),$$
 (10)

de forma que el volumen es igual a: $V=\frac{2}{a^3}$

3.4.3. Sistema fcc

Para el caso anterior, el sistema fcc está conformado por los vectores:

$$\vec{a} = a(\hat{j} + \hat{k})/2, \ b = a(\hat{i} + \hat{k})/2, \ c = a(\hat{i} + \hat{j})/2,$$
 (11)

entonces, aplicando 1 se encuentran los correspondientes vectores recíprocos:

$$\vec{a'} = \frac{1}{a}(-\hat{\imath} + \hat{\jmath} + \hat{k}), \ \vec{b} = \frac{1}{a}(\hat{\imath} - \hat{\jmath} + \hat{k}), \ \vec{c} = \frac{1}{a}(\hat{\imath} + \hat{\jmath} - \hat{k}).$$
 (12)

Además se encuentra su volumen, que corresponde a $V=rac{4}{a^3}$

4. Conclusiones y Recomendaciones

La simetría con la que se rigen las estructuras cristalinas son de gran utilidad y un tema de atracción para diversas áreas, pues su comportamiento se puede expresar a través de diferentes patrones definidos y estandarizados. Las celdas primitivas se refieren al arreglo o malla más pequeña que puede ser usada como réplica a la estructura total, esta se forma en base a los vectores primitivos. El estudio de estos últimos es el principal tema de interés en el presente artículo, ya que entenderlos puede predecir y cuantificar la red cristalina total. En el presente estudio se evidencia el gran beneficio que aporta el análisis vectorial, y el alcance de comprensión que se puede obtener a través de ellos, pues sus técnicas y operaciones brindan información de manera más sencilla. Asimismo, a partir dde esta experiencia se concluye que:

- Las celdas cristalinas así como algunas figuras, pueden descomponerse en una celda primitiva que reproduce el patrón de la estructura que conforma (6) y (7).
- A través de los vectores base de las celdas primitivas se puede encontrar distintas informaciones tales como el volumen de la figura, así como la geometría que expresa.
- Empleando cálculos y definición de operaciones con vectores, tales como producto vectorial y triple producto mixto, en la sección 3.2 se demuestran los volúmenes de los distintos sistemas tridimencionales de las redes de Bravais.
- En la sección 3.3 se demostró visualmente que, por lo menos, hay dos arreglos distintos de vectores primarios que describen el sistema cúbico con cuerpo centrado *bcc*.
- Analizando la sección 3.3 con la sección 3.4, se encuentra que para cada respectivo sistema cúbico, los volúmenes calculados son los inversos para cada caso entre los vectores originales con sus recíprocos.
- Por otra parte, en la sección 3.4.1, con la ecuación 12 se encuentra que, para el caso de los vectores recíprocos, con el sistema cúbico simple, si a = 1, los vectores originales permaneces invariantes a la transformación, es decir, el sistema cúbico simple es el mismo cuando a =1, utilizando tanto los vectores originales como los recíprocos.
- Estudiando la sección 3.3, se encuentra que, los dos arreglos de vectores definidos para el sistema cúbico *bcc* presentan el mismo volúmen.

Referencias

- [1] Leon M Lederman, Christopher T Hill, and Luis Enrique de Juan. *La simetría y la belleza del universo*. Tusquets, 2006.
- [2] David Konstan. El concepto de belleza en el mundo antiguo y su recepción en occidente. *Nova tellus*, 30(1):133–147, 2012.

27/10/2022

- [3] Wikipedia contributors. Unit cell Wikipedia, the free encyclopedia, 2022. [Online; accessed 24-October-2022].
- [4] Franklin Omar Alcocer Castillo. Efectos electrónicos en el crecimiento de películas ultradelgadas. B.S. thesis, QUITO/EPN/2011, 2011.
- [5] Wikipedia. Red recíproca wikipedia, la enciclopedia libre, 2021. [Internet; descargado 25-octubre-2022].