

Redes de Bravais

Dayana D.Maestre Salcedo 2171847, Gerson F.Daza Rivera 2141624 ^{*}
Universidad Industrial de Santander

Noviembre 13, 2020

Índice

| | |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Resumen | 2 |
| 2. Introducción | 2 |
| 3. Metodología | 2 |
| 3.1. Celosía Bravais | 2 |
| 4. Casos de volúmenes por simetría | 4 |
| 5. Celda Unidad | 4 |
| 6. Volúmen | 5 |
| 7. Estado Solido | 6 |
| 8. Clasificación de los retículos espaciales en los sistemas cristalinos | 6 |
| 9. Estructura cúbica centrada en el cuerpo | 6 |
| 10.Estructura cubica centrada en las caras | 8 |
| 11.Red recíproca | 9 |
| 12.Red recíproca de la red sc | 10 |
| 13.Red reciproca de la red bcc y fcc | 10 |

^{*}Dayana D. Gerson F,

1. Resumen

Gracias a los avances en Celosía Bravais de Auguste Bravais en 1850, se pudieron cimentar las bases de una herramienta que hoy nos ayuda a la comprensión de la distribución de redes cristalinas, dado que se puede establecer un grupo vectorial en un determinado espacio con sus leyes, las cuales nos permitirán describir el orden geométrico en un espacio microscópico. Con herramientas matemáticas como las propiedades del producto interno, producto vectorial y el álgebra matricial podremos describir los volúmenes de la base de dichas redes y poder establecer patrones repetitivos en 2 y 3 dimensiones, gracias a esto podremos adquirir una forma más completa y coherente de poder divisar un entorno no tan conocido.

2. Introducción

Muchas obras arquitectónicas y artísticas muestran una obsesión de la humanidad por la geometría de figuras que sea repetitivas como mosaicos y sus derivados, debido a esto se han sentado las bases de la geometría y cristalografía de Bravais que toma el concepto de vector primitivo y celda primitiva para poder establecer un grupo en el cual se puedan determinar estos patrones en planos euclidianos, al igual se descubrirá el volumen que forma las celdas unitarias de las bases de estos grupos, con base a lo anterior se puede comprender de una forma matemática como se establecen las redes cristalinas en átomos, moléculas y sistemas microscópicos más complejos, y estas se clasifican en formas geométricas, creando espacios finitos en los cuales se pueden establecer propiedades físico y matemáticas que ayudan a la comprensión del ordenamiento a escalas muy pequeñas.

3. Metodología

Usamos el concepto de grupo para establecer parámetros y definir las propiedades que pueden, adicionalmente clasificamos grupos de forma vectorial con dichas propiedades con traslaciones, reflexiones y rotaciones, para hacer una comprensión más completa de los fenómenos que deseamos estudiar, al igual con el uso de una matemática vectorial y matricial pudimos definir áreas y volúmenes dentro de estos grupos para así poder visualizar como se conforman las redes cristalográficas en espacios microscópicos

3.1. Celosía Bravais

En geometría y cristalografía una red de Bravais es una matriz infinita de puntos discretos generados por un conjunto de operaciones de traducción discretas, que están descritas en el espacio tridimensional por:

$$[R = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3] \quad (1)$$

Donde n_i son números enteros y a_i son vectores primitivos que se encuentran en diferentes direcciones no necesariamente perpendiculares entre sí, que se extienden por la matriz. La elección de estos vectores primitivos no es única dado que se puede extender por cualquier dirección y se repetirá el patrón descrito por los vectores primitivos, esto a su vez da el concepto de celosía de Bravais de una matriz infinita de puntos discretos.

En cristalografía esto se expande utilizando el concepto de celda unitaria que incluye el espacio entre los puntos de celosía discretos, así como cualquier átomo en ese espacio, donde hay dos tipos principales de celdas unitarias: celdas unitarias primitivas y celdas unitarias no primitivas.

Una celda unitaria primitiva para una celosía de Bravais se puede elegir de más de una forma, pero cada forma tendrá el mismo volumen y cada forma tendrá la propiedad de que una correspondencia:

$$[R = x_1a_1 + x_2a_2 + x_3a_3] \quad (2)$$

Uno a uno puede establecerse entre las celdas unitarias primitivas y los puntos de celosía discretos. La celda primitiva obvia para asociar con una elección articular de vectores primitivos es el paralelepípedo formado por ellos y el conjunto de todos los puntos r de la forma, donde x_i estará entre 0 y 1.

Pero el paralelepípedo en algunos casos no revela claramente la simetría de la matriz, una alternativa es usar la celda primitiva de Wigner-Seitz que muestra la simetría completa de la celosía o utilizar una celda unitaria no primitiva que muestre la simetría completa de la matriz, el volumen de la celda unitaria no primitiva será un múltiplo entero del volumen de la celda unitaria primitiva.

Algunas aplicaciones se ven a nivel atómico donde la celosía de Bravais se utiliza como base de disposición cristalina de fronteras finitas, con esta se forman redes de átomos, moléculas y polímeros. Cabe destacar que 2 celosía se pueden considerar equivalentes si tienen grupos de simetría isomorfa, al igual hay 14 posibles grupos de simetría de las celosías de Bravais son 14 de los 230 grupos espaciales.

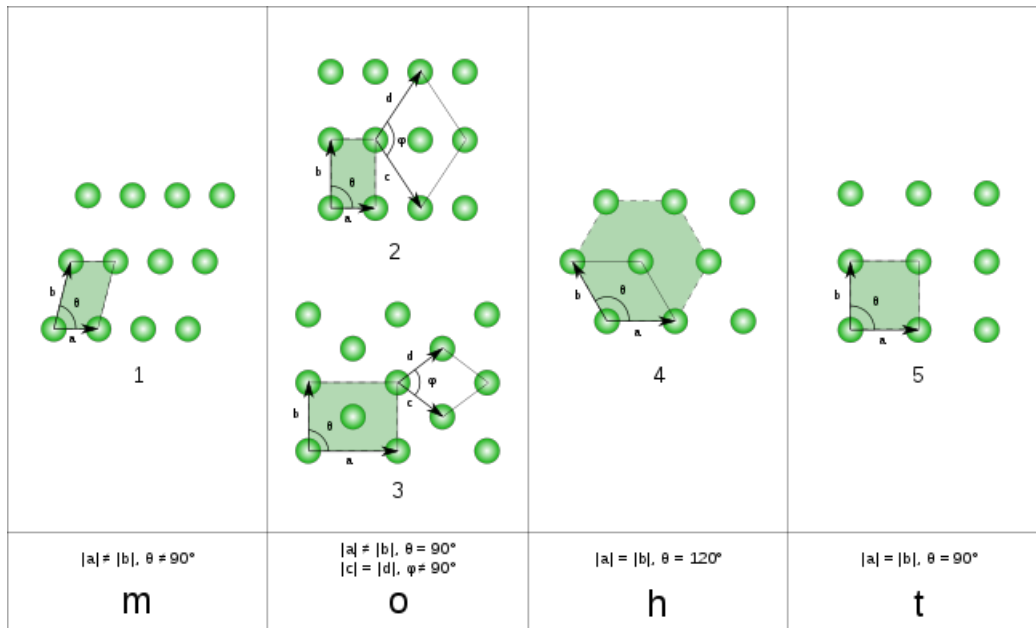


Figura 1: Las 5 redes de Bravais bidimensionales fundamentales: 1 Oblicuas, 2 rectangular, 3 rectangular centrada, 4 hexagonal, y 5 cuadrada.

El área de la celda unitaria se puede calcular evaluando la norma $||ab||$, donde a y b son los vectores

reticulares he aquí unos ejemplos de en Celosía Bravais 2D:



Figura 2: Ejemplos de vectores primitivos y celdas asociada en redes bidimensionales, diferentes imágenes.

4. Casos de volúmenes por simetría

Con respecto a lo anterior podremos demostrar que con los vectores primitivos y celdas primitivas podremos obtener los volúmenes de las redes cristalinas

| Familia de cristal | Sistema de celosía | Volumen | Distancias axiales (longitudes de los bordes) ^[6] | Ángulos axiales ^[6] | Ejemplos correspondientes |
|--------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Triclínico | | $abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$ | (Todos los casos restantes) | | $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot H_2O$, H_3BO_3 |
| Monoclínica | | $abc \sin \beta$ | $a \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ | Azúfre monoclínico, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $PbCrO_3$ |
| Ortorrómbico | | abc | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Azúfre rómbico, KNO_3 , $BaSO_4$ |
| Tetragonal | | a^2c | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Estaño blanco, SnO_2 , TiO_2 , $CaSO_4$ |
| Hexagonal | Romboédrico | $a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$ | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | Calcita ($CaCO_3$), cinabrio (HgS) |
| | Hexagonal | $\frac{\sqrt{3}}{2} a^2c$ | $a = b$ | $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ | Grafito, ZnO , CdS |
| Cúbico | | a^3 | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $NaCl$, mezcla de zinc, cobre metálico, KCl , diamante, plata |

Figura 3: Tabla de parametrización de volúmenes: paramonoclínico, triclínico, ortorómbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal y cúbico.

5. Celda Unidad

Se llama celda primitiva unidad de una red de Bravais a un volumen del espacio tal que trasladado mediante todos los vectores de dicha red llena todo el espacio sin dejar vacíos ni superponerse. Esta condición implica que una celda unidad contiene únicamente un punto de la red. Sin embargo, existe un número infinito de celdas primitivas, todas ellas con el mismo volumen.

Esta unidad estructural que define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos centro de ella se caracteriza por:

1. Menor unidad que, por repetición indefinida, genera el sólido cristalino

2. Paralelepípedo definido a partir de las longitudes axiales de las aristas independientes a , b y c y de los tres ángulos interaxiales α , β , γ

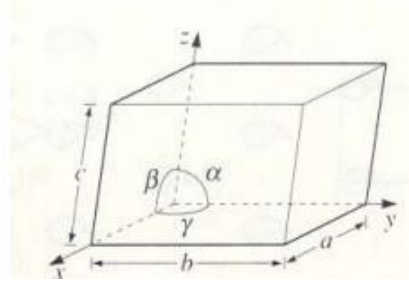


Figura 4: Celdilla unidad con los ejes de coordenadas x , y y z mostrando las longitudes de las aristas (a, b, c) y los ángulos interaxiales (α, β, γ).

6. Volúmen

Para definir el volumen en una representación 3D pensemos en un paralelepípedo se puede considerar como un prisma oblicuo. De ahí el volumen V de un paralelepípedo es el producto del área de la base B por la altura H

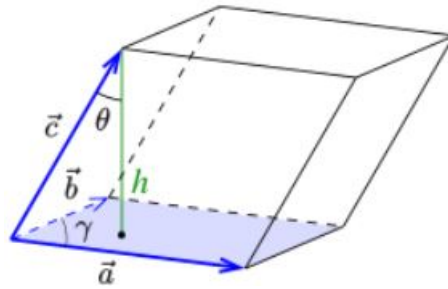


Figura 5: Paralelepípedo, generado por tres vectores

$b = |\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \cdot \sin \gamma = |\vec{a} \times \vec{b}|$ (γ es el ángulo entre \vec{a} y \vec{b})
 $h = |\vec{c}| \cdot |\cos \theta|$, (θ es el ángulo entre \vec{c} y la norma de la base).

V_1 estará dado por el producto de B con h , o el triple producto mixto entre \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ al igual puede describirse como un determinante

$$\vec{a} = (a_1, a_2, a_3)^T, \vec{b} = (b_1, b_2, b_3)^T, \vec{c} = (c_1, c_2, c_3)^T, \quad (3)$$

$$V = \left| \det \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{bmatrix} \right|. \quad (4)$$

El volumen V_2 utiliza propiedades geométricas como ángulos y longitudes de los bordes.

$$V = abc\sqrt{1 + 2\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma)} \quad (5)$$

Donde: $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$ y a,b,c son longitudes de bordes

Definamos M una matriz 3x3 cuyos vectores son $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ si realizamos el determinante obtendremos:

$$\begin{aligned} V^2 &= (\det M)^2 = \det M \det M = \det M^T \det M = \det (M^T M), \\ &= a^2 (b^2 c^2 - b^2 c^2 \cos(\alpha)) - ab \cos(\gamma) (ab \cos(\gamma) c^2 - ac \cos(\beta) bc \cos(\alpha)) + ac \cos(\beta) (ab \cos(\gamma) bc \cos(\alpha) \\ &\quad - ac \cos(\beta) b^2) \\ &= a^2 b^2 c^2 - a^2 b^2 c^2 \cos(\alpha) - a^2 b^2 c^2 \cos^2(\gamma) + a^2 b^2 c^2 \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma) - a^2 b^2 c^2 \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma) \\ &\quad - a^2 b^2 c^2 \cos(\theta) \end{aligned} \quad (6)$$

$$= a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\gamma) + \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma) + \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma) + \cos^2(\beta)) \quad (7)$$

$$= a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\gamma) + \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma) + \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma) + \cos^2(\beta)) \quad (8)$$

$$= a^2 b^2 c^2 (1 + 2\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma)) \quad (9)$$

Los pasos usan $\vec{a} \cdot \vec{a} = a^2, \dots, \vec{a} \cdot \vec{b} = ab \cos \gamma, \vec{a} \cdot \vec{c} = ac \cos \beta, \vec{b} \cdot \vec{c} = bc \cos \alpha, \dots$

7. Estado Solido

Sólidos cristalinos (ordenados) y sólidos amorfos (desordenados). La Física de sólidos amorfos se explica en base a los conceptos de la Física de cristales. Los cristales son una disposición periódica de átomos en el espacio real tridimensional (longitudes).

8. Clasificación de los retículos espaciales en los sistemas cristalinos

Dependiendo del valor de las aristas independientes (a, b, c) y los ángulos: α, β, γ se obtienen únicamente 7 sistemas cristalino.

Este proyecto de investigación se centra en el sistema cristalino cúbico el cual se caracteriza por el parámetro de sus celdillas, ya que ellas están descritas como $a = b = c$ con sus ángulos: $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ y por sus retículos espaciales: Cúbica centrada en el cuerpo (bcc) Cúbica centrada en las caras (fcc).

9. Estructura cúbica centrada en el cuerpo

Esta es una estructura con un punto extra en su centro. Ese punto podría visualizarse como el vértice de otro cubo enganchado a este. La coordinación de esta estructura es 8. Si tomamos el punto central, por ejemplo, se visualiza que tiene 8 puntos más cercanos, correspondientes a los vértices.

El sistema (bcc) puede ser descrito por los vectores primitivos:

$$a = ai, b = aj, c = a \frac{(i + j + k)}{2}$$

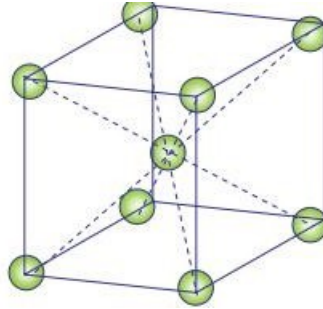


Figura 6: Red cubica centrada en el cuerpo.

Porque los ejes cristalinicos de un sistema *bcc* están determinados por:

$$a = a\hat{i} \quad (10)$$

$$b = b\hat{j} \quad (11)$$

$$c = c\hat{k} \quad (12)$$

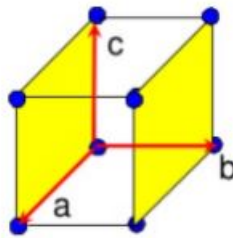


Figura 7: Ejes cristalinicos del bcc.

Para describir el sistema *bcc* en sus vectores primitivos se escribe las coordenadas del vector que va del origen al centro del cubo, pero como los lados del cubo tienen a lados ($a = b = c$); el centro estarían en $\frac{a}{2}$ en cada una de los componentes.

En el centro $= (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}) = \frac{a}{2}(1, 1, 1)$. El vector $(1, 1, 1)$ es la suma $(i + j + k)$, entonces :

$$a = a\hat{i}, b = a\hat{j}, c = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \quad (13)$$

El volumen de la celda primitiva se puede calcular como:

$$V = a \cdot (b \times c) \quad (14)$$

Y este volumen es siempre el mismo. Pueden cambiar las formas de las celdas primitivas, pero no el volumen. Por propiedades del producto cruz, lo anterior se puede reescribir como:

$$V = a \cdot (b \times c) = c \cdot (a \times b) \quad (15)$$

Se realiza el producto cruz:

$$(a \times b) = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \end{vmatrix} = a^2(\hat{k}) \quad (16)$$

Ahora se aplica el producto punto :

$$\frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \cdot (0, 0, a^2\hat{k}) = \frac{a^3}{2}$$

El volumen de la celda primitiva en un sistema *bcc* sería $\frac{a^3}{2}$

10. Estructura cubica centrada en las caras

Esta estructura es un cubo simple, agregándole puntos en los centros de cada una de sus caras. La coordinación de esta estructura es 12. Cada vértice tiene 4 puntos cercanos, en cada plano y hay 3 planos.

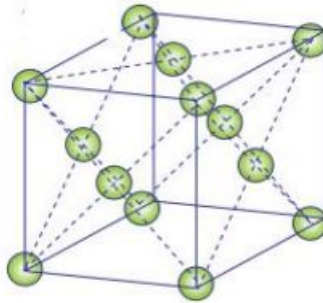


Figura 8: Cúbica centrada en las caras.

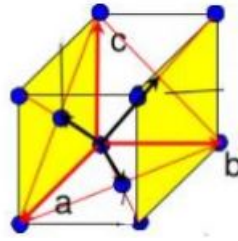
Un sistema *fcc* también puede ser descrito por los vectores primitivos:

$$a = \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k}), b = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k}), c = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j}) \quad (17)$$

Porque los ejes cristalinos para un sistema *fcc* estarían descritos por:

$$a = a\hat{i}, b = b\hat{j}, c = c\hat{k} \quad (18)$$

Para describir el sistema fcc primero se debe tener en cuenta que se debe agregar un punto en cada una de sus caras, además de que el las caras del cubo coinciden con los planos $(xy), (xz), (yz)$ en sus vectores primitivos se escribe las coordenadas del vector que va del origen al centro de cada cara

Figura 9: Ejes cristalinos fcc .

del cubo, pero como los lados del cubo tienen a lados lados ($a = b = c$); el centro estaría en $\frac{a}{2}$ en cada una de los componentes en sus respectivos planos:

En el centro del plano $xy = (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0) = \frac{a}{2}(1, 1, 0)$. El vector $(1, 1, 0)$ es la suma $(\hat{i} + \hat{j} + 0\hat{k})$

En el centro del plano $xz = (\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}) = \frac{a}{2}(1, 0, 1)$. El vector $(1, 0, 1)$ es la suma $(\hat{i} + 0\hat{j} + \hat{k})$

En el centro del plano $yz = (0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}) = \frac{a}{2}(0, 1, 1)$. El vector $(0, 1, 1)$ es la suma $(0\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})$

El volumen de la celda primitiva se puede calcular como:

$$V = a \cdot (b \times c) \quad (19)$$

Y este volumen es siempre el mismo. Pueden cambiar las formas de las celdas primitivas, pero no el volumen. Por propiedades del producto cruz, lo anterior se puede reescribir como:

$$V = a \cdot (b \times c) = c \cdot (a \times b) \quad (20)$$

Se realiza el producto cruz ($a \times b$):

$$(a \times b) = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = (\frac{a^2}{4}\hat{i} + \frac{a^2}{4}\hat{j} - \frac{a^2}{4}\hat{k}) \quad (21)$$

Ahora se aplica el producto punto

$$\frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j} + 0\hat{k}) \cdot \frac{a^2}{4}(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) = \frac{a^3}{4}$$

11. Red recíproca

Cada estructura cristalina tiene dos redes asociadas: la red cristalina y la red recíproca. El patrón de difracción de un cristal es un mapa de la red recíproca del cristal. Ambas redes están relacionadas, de manera que, si rotamos un cristal, rotamos tanto la red real como la red recíproca.

se puede definir la red recíproca como:

$$a' = \frac{b \times c}{a \cdot (b \times c)}, b' = \frac{c \times a}{a \cdot (b \times c)}, c' = \frac{a \times b}{a \cdot (b \times c)} \quad (22)$$

12. Red recíproca de la red sc

Para un sistema sc se debe tener en cuenta:

$$a = a\hat{i} \quad (23)$$

$$b = b\hat{j} \quad (24)$$

$$c = c\hat{k} \quad (25)$$

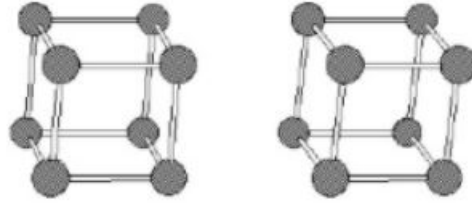


Figura 10: Red sc.

Para la obtención de los vectores bases de la red recíproca a' , b' , c' correspondientes a la red directa cuyos vectores bases son :

$$a = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad b = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix} \quad c = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix} \quad (26)$$

$$a' = \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} = \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} = \frac{1}{a}$$

$$b' = \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} = \frac{c \times a}{b \cdot c \times a} = \frac{1}{b} \quad (27)$$

$$c' = \frac{a \times b}{a \cdot b \times c} = \frac{a \times b}{c \cdot a \times b} = \frac{1}{c}$$

Teniendo en cuenta que $a = b = c$; los vectores base de la red recíproca son:

$$a' = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad b' = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{a} \\ 0 \end{pmatrix} \quad c' = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{a} \end{pmatrix}, \quad (28)$$

13. Red recíproca de la red bcc y fcc

Sabiendo que la red bcc también puede ser descrito por los vectores primitivos:

$$a = \frac{a(\hat{j} + \hat{k} - \hat{i})}{2}, b = \frac{a(\hat{k} + \hat{i} - \hat{j})}{2}, c = \frac{a(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k})}{2}. \quad (29)$$

Reescribiendo:

$$a = \frac{1a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad b = \frac{1a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad c = \frac{1a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (30)$$

Hallando los vectores bases de la red reciproca se puede verificar que la red reciproca de una red bcc es una red *fcc*:

$$\begin{aligned} a' &= \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} = \frac{0\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}}{a} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{a} \\ \frac{1}{a} \end{pmatrix} \\ b' &= \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} = \frac{\hat{i} + 0\hat{j} + \hat{k}}{a} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} \\ 0 \\ \frac{1}{a} \end{pmatrix} \\ c' &= \frac{a \times b}{a \cdot b \times c} = \frac{\hat{i} + \hat{j} + 0\hat{k}}{a} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} \\ \frac{1}{a} \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (31)$$

Bravais lattice. (2020, 28 septiembre). WIKIPEDIA. https://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice

M. C. Escher. (202-10-26). WIKIPEDIA. <https://en.wikipedia.org/wiki/M.C.EscherParallelepiped>.
(2020, 12octubre).WIKIPEDIA.<https://en.wikipedia.org/wiki/Parallelepiped>

Tessellation. (2020, 3 noviembre). WIKIPEDIA. https://en.wikipedia.org/wiki/Tessellation_group.
(2020, 3 noviembre). WIKIPEDIA. https://en.wikipedia.org/wiki/Wallpaper_group

WIKI ART. (s. f.). WIKI ART. Recuperado 11 de noviembre de 2020, de <https://www.wikiart.org/en/paintings-by-genre/tessellation?firstArtist=m-cescher!artist-m-c-escher>