REDES CRISTALINAS

· Red de Bravais
· Vectores primitivos
· Estructura cristalina

· CC periódica
· Celda primitiva ⇒ { ☆ nudos / ☆ Wigner-Seitz
· Celda unidad
· n° atómico
· Bcc
· Bcc/fcc

· Si pretendemos hacer una teoría del sólido con e^- no libres, debemos estudiar la red cristalina y, en concreto, aprovechar sus simetrías.

REDES DE BRAVAIS

· Definimos así la red de Bravais de un cristal como su grupo de traslaciones de simetría

Veamos: grupo porque

- ∃ ley de composición (la suma de vectores)
- Es asociativa
- ∃ neutro
- ∃ inverso

además, como las traslaciones conmutan, es un grupo abeliano o conmutativo

equivalentemente, dados 3 vectores (no coplanarios) que representen las traslaciones de simetría, la red de Bravais es el conjunto de vectores $\vec{R}$ tq.

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad ; \text{ con } n_1, n_2, n_3 \text{ enteros}$$

⇒ Algebraicamente, cualquier NO es conjunto lineal

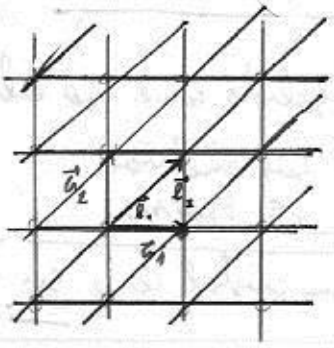
a $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ se le denomina conjunto de vectores primitivos. (NO base)

· No hay que confundir la red de Bravais (conjunto de simetrías traslacionales) con la red cristalina (dónde están los átomos). (véase el gráfico)

· Nótese que al ser los cristales finitos, en realidad los n_i no pueden tomar cualquier valor entero. Lo que suele hacerse para olvidarnos de la superficie es imponer C.C. periódicas: cuando $\vec{R}$ se sale por un lado de la red de Bravais, se considera que entra por el otro. (se ve mejor en ejemplos)

· Veamos un par de ejemplos en 2D:

RED CUADRADA



· Hay varios conjuntos de vectores primitivos posibles: $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$, $\{\vec{l}_1 \equiv \vec{a}_1, \vec{l}_2 \equiv \vec{a}_1 + \vec{a}_2\}$...

· Aunque al extenderlos se obtienen diferentes configuraciones, la red de Bravais (los nudos) es única

· Las C.C. periódicas serían (cojo $\{\vec{l}_1, \vec{l}_2\}$):

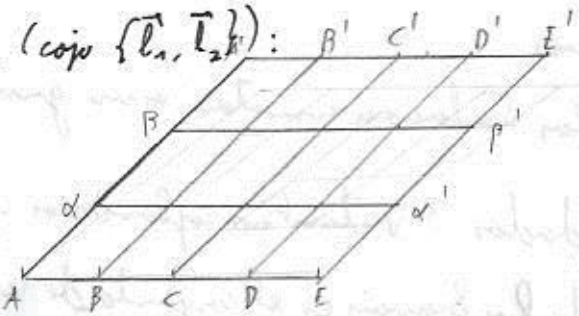
$A \equiv A'$ $\quad \alpha = \alpha'$

$B \equiv B'$ $\quad \beta = \beta'$

$C \equiv C'$

$D \equiv D'$

$E \equiv E'$



· Aquí la red coincide con la estructura cristalina

GRAFENO (red hexagonal) → Véase ejercicio 16

· Aquí la red NO coincide con la estructura cristalina

Hay otro concepto muy importante: celdas primitivas: son un volumen del espacio que lo llena sin superposición al trasladar la celda según los vectores de la red de Bravais. (un ángulo)

Propiedades:

- Las celdas que surgen al generar la red de Bravais trasladando los vectores primitivos son celdas primitivas.
- En cada celda primitiva hay un nudo de red (considerando como fracciones los asociados) (p.ej. si de un prisma otro debo arrancar todos los ladrillos)
- Todas las celdas primitivas tienen el mismo volumen. (de hecho contienen y reproducen según la red de Bravais, es posible construir una a otra) → Obvio que, como tienen un nudo su volumen es el mismo que nudo por ser todas idénticas
- El diagrama de Voronoi de los nudos de la red es una celda primitiva muy importante: la celda de Wigner-Seitz. (recordemos: se halla trazando mediatrices al resto de nudos)

· Si el espacio se llena al trasladar el volumen según un <u>subconjunto</u> de vectores de la red de Bravais, estamos ante una <u>celdilla unidad</u>.

(P. ej., si tengo una red cuadrada, puedo, porque la física así lo exigiera, coger una celdilla unidad igual a 4 cuadrados


)

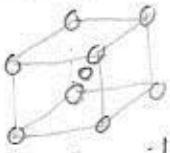
· Asimismo, se denomina <u>número de coordinación</u> a la cantidad de nudos de la red de Bravais que están más cerca de cierto nudo que todos los demás. (el número de vecinos de cada nudo)

· La conexión de todo esto con la red cristalina se hace mediante lo que se conoce como <u>base</u>: conjunto de motivos que al ser desplazados según la red de Bravais generan toda la estructura cristalina. (en cada uno de motivos no se puede aplicar el teorema red con base)

(en la red cuadrada es cualquiera de los motivos y en la hexagonal dos adyacentes)

· Un truquito para encontrar la base es dibujar la red cristalina encima de la red de Bravais y ver qué elementos quedan dentro de cada celda primitiva: eso es la base

· Hay dos redes tridimensionales muy importantes: la cúbica centrada en el cuerpo (body centered cubic, B.C.C.) y la cúbica centrada en las caras (face centered cubic, F.C.C.



Truquito para las bases: contar en cúbica y coger los 3 nudos más próximos

Hay en el libro dibujos y aplicaciones de todos los conceptos definidos (páginas 67, 68, 69

· También hay ejemplos de estructuras cristalinas comunes.

RED RECÍPROCA

· En física, el espacio de momentos ($\Leftrightarrow$ de vectores de onda) es tan importante como el real.

· Ya que el espacio real cuenta con la red de Bravais, uno está tentado a definir la red recíproca como el conjunto de vectores $\vec{k}$ tales que:

$$\boxed{\vec{k} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3} \quad (n_i \in \mathbb{Z})$$

con $\boxed{\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}}$, siendo $\{\vec{a}_i\}$ un conjunto de vectores primitivos de la red de Bravais.

(igual que espacio real $\neq$ red de Bravais, espacio recíproco $\neq$ red recíproca)
$\downarrow$ c.l. reales, $\downarrow$ c.L. estructura, $\downarrow$ c.l. reales, $\downarrow$ c.l. estructura

· Como consecuencia, si $\vec{k}$ es un vector de la red recíproca y $\vec{R}$ un vector de la red de Bravais,

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1 \Leftrightarrow e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}+\vec{r})} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

(def. equivalente de P.P. (por ejemplo $\sum k_i n_i \in \mathbb{Z}$ $\forall n_i \Leftrightarrow k_i \in \mathbb{Z}$))

es decir, las ondas planas con un vector de onda $\in$ red recíproca tiene la periodicidad de la red de Bravais, es decir, tiene la periodicidad del cristal. (puede tener más $\Leftrightarrow$ λ menor)

En $\mathbb{R}^3$, una manera de construir la red recíproca es:

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

· Hay otra motivación interesante: si desarrollamos el potencial de los iones en Fourier, solo se van a sumar sobre los $\vec{k}$ de la red recíproca, no sobre todo el espacio recíproco.

(igual que en el átomo de hidrógeno la única óptica recibía ciertas propiedades matemáticas, idea aquí con la periodicidad)

La prueba es inmediata:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \; ; \text{ pero } \overset{\text{R.P.}}{V(\vec{r}+\vec{R})} = V(\vec{r}); \quad \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R})} = \sum_{k} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}},$$

es decir, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1$ para todos los $\vec{k}$ sobre los que sumo

· Un par de comentarios:

· Como $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = e^{i\vec{R}\cdot\vec{K}}$, la red recíproca de la red recíproca es la propia red de Bravais.

· A la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca se le denomina primera zona de Brillouin

· El volumen de la celda primitiva de la red recíproca es $\boxed{\frac{(2\pi)^d}{v}}$, con d el número de dimensiones del sólido y v el volumen de la celda primitiva de la red de Bravais.

· Los vectores de la red recíproca están relacionados con las simetrías del cristal mediante lo que se conoce como planos de red.

Un plano de red se define como un plano que contiene al menos 3 puntos no alineados de la red de Bravais.

$\Rightarrow$ Contiene infinitos puntos de la red de Bravais (pues cualquier C.L. de $\vec{R}_1$ y $\vec{R}_2$ pertenece tb al plano como a la red de Bravais (por ej. $\vec{R}_1 + \vec{R}_2$) (si los puntos estuvieran alineados, podría elegirse el plano para evitar que el plano estuviese lleno de puntos)

$\Rightarrow$ La red de Bravais se puede generar mediante una familia de planos de red paralelos entre sí (véase figura 5.3)

· Hay un bello teorema:

- Para cada familia de planos de red separados por distancia d $\exists \vec{K}_0 \in$ R.R. tq. $|\vec{K}_0| = \frac{2\pi}{d}$ y $\vec{K}_0$ es perpendicular a la familia de planos. $\vec{K}_0$ es además el vector de R.R. en su dirección más corto.
- Viceversa, $\forall \vec{K} \in$ R.R., $\exists$ familia de planos de red separados por una distancia $d = \frac{2\pi}{|\vec{K}_0|}$, con $|\vec{K}_0|$ el vector más pequeño $\in$ R.R. paralelo a $\vec{K}$

Prueba:

- Sea $\hat{n}$ un vector unitario normal y $\vec{K} \equiv \frac{2\pi}{d}\hat{n}$. Como $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ es cte. tanto a $\begin{cases} \cdot \text{ Planos} \perp \text{a } \vec{K} \\ \cdot \text{ Planos separados por } \lambda = \frac{2\pi}{K} = d \end{cases}$ y todos los puntos $\in$ R.B. caen en uno de los dos supuestos, $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$ es cte. Como $\vec{0} \in$ R.B., $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow \vec{K} \in$ R.R.

Si $\exists$ vector más corto $\vec{K}'$, $\lambda' > \lambda \Rightarrow e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}}$ no puede valer lo mismo en TODOS los planos separados por d y $\vec{K}' \notin$ R.R.

• Sean los planos para los que $e^{i\vec{K}_0\cdot\vec{r}} = 1$ (planos $\perp$ a $\vec{K}_0$ y separados por $d = \frac{2\pi}{K_0}$)

Como $\forall \vec{R} \in$ R.R. $e^{i\vec{K}_0\cdot\vec{R}} = 1$, los planos de red están contenidos en dichos planos.

Si hubiera planos no de red entonces tan solo habría planos de red en los, digamos, posiciones múltiplos de n. Aplicando la 1ª parte del teorema, $\exists\, \vec{K}_0'$ tq $|\vec{K}_0'| = \frac{2\pi}{nd} \in$ R.B., lo

Lo separación de planos ahora es $nd \neq d$

cual es absurdo porque $\vec{K}_0' \parallel \vec{K}_0$ y hemos dicho que $\vec{K}_0$ es el menor vector $\in$ R.B. de su rango.

Esto equivale a decir que para el menor $\vec{K}_0 \in$ R.R., los frentes de onda de $e^{i\vec{K}_0\cdot\vec{r}}$ son los planos de red ($\lambda_0 = d$). (Si $|\vec{K}| > |\vec{K}_0|$, $\lambda < \lambda_0$ y algún frente de onda no plano de red)

Así, la red recíproca se puede entender como el conjunto de familias de planos de red: existe una correspondencia biunívoca:

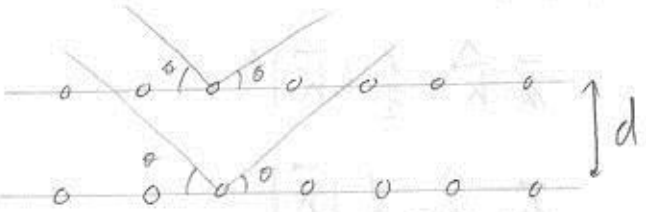
Familia de planos de red $\Leftrightarrow$ Elemento de menor longitud en su dirección de la red recíproca

(Estudiar diferencia)

DIFRACCIÓN

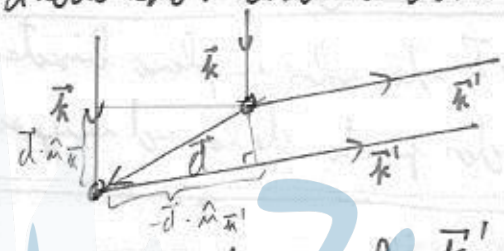
. Estudiamos la difracción de rayos X por una red de Bravais sin base. (si hay base siguiente todo se modula)

. Bragg considera una familia cualquiera de planos de red:



para que todos los átomos interfieran constructivamente, $n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$ para alguna familia de planos de red. (esta es sencillo)

. Von Laue le da elegancia a todo esto: consideramos dos átomos en los nodos de una red de Bravais:



a priori no asumimos nada ni sobre los átomos ni sobre $\vec{k}'$. (Bragg pedía reflexión especular)

Para que haya interferencia constructiva:

$$-\vec{d}\cdot\hat{n}_{\vec{k}'} + \vec{d}\cdot\hat{n}_{\vec{k}} = n\lambda \qquad \forall \vec{d} \in R.B.$$

todos los átomos interfieran constructivamente

$$\Updownarrow \rightarrow |\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

el scattering elástico

$$\vec{d}\cdot(\vec{k}-\vec{k}') = 2\pi n \qquad \forall \vec{d} \in R.B.$$

$$\Updownarrow$$

$$e^{i\vec{d}\cdot(\vec{k}-\vec{k}')} = 1 \qquad \forall \vec{d} \in R.B.$$

$$\Updownarrow \rightarrow \text{Def}$$

$$\boxed{\vec{k}-\vec{k}' \in R.R.}$$

. Nos preguntamos: ¿para qué $\vec{k}$ habrá reflexiones constructivas? (Desde otro punto de vista: a nosotros nos dan energía: $\begin{cases} \vec{k}-\vec{k}' = \vec{K} \\ |\vec{k}| = |\vec{k}'| \end{cases}$, que resolvemos para $\vec{k}$ de forma geométrica)

Denotemos $\vec{K} \equiv \vec{k} - \vec{k}' \in$ R.R. Para que haya reflexión, debe existir. Ahora, al ser un scattering elástico, $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = |\vec{k} - \vec{K}|$

Elevado al cuadrado:

$$\cancel{|\vec{k}|^2} = |\vec{k}|^2 + |\vec{K}|^2 - 2\,\vec{k}\cdot\vec{K}$$

$$\vec{k}\cdot\vec{K} = \frac{1}{2}|\vec{K}|^2$$

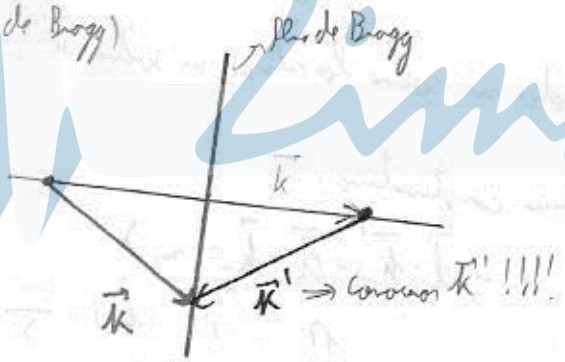
$$\vec{k}\cdot\hat{K} = \frac{1}{2}|\vec{K}|$$

$$\boxed{\text{es decir, la proyección de } \vec{k} \text{ sobre algún vector de la red recíproca debe radir la mitad de } \vec{K}.}$$

$$\Updownarrow$$

$$\boxed{\text{El extremo de } \vec{k} \text{ está sobre un plano bisector que une dos puntos de la red recíproca}}$$

(planos de Bragg)



⇒ Se podría partir de esto para resolver geométricamente $\begin{cases} |\vec{k}| = |\vec{k}'| \\ \vec{k} - \vec{k}' \in R.R. \end{cases}$

Como el conjunto de planos de Bragg no es denso, tan solo hay reflexión para algunos $\vec{k}$.

· Curiosamente, esto de los planos bisectores es lo que hacíamos para hallar la 1ª zona de Brillouin ⇒ ⇒ la 1ª zona de Brillouin está acotada por planos de Bragg. Es así:

- Cualquier $\vec{k}$ DENTRO de la 1ª Z.B. NO produce reflexión
- Cualquier $\vec{k}$ EN LA FRONTERA de la 1ª Z.B. produce reflexión

· Contrario a todo esto: en el vacío, $\vec{k}' = \vec{k} \Rightarrow$ el momento lineal de la radiación electromagnética se conserva por tener el vacío simetría traslacional continua. Como en un cristal no hay simetría traslacional <u>continua</u>, $\vec{k}' \neq \vec{k}$. Pero en el cristal hay simetría traslacional discreta $\forall \vec{R} \in$ R.B., así que aunque $\vec{k}' \neq \vec{k}$, $\vec{k}' - \vec{k}$ no puede valer cualquier cosa. $\Rightarrow \vec{k}' = \vec{k} \ (\mathrm{mod}\ \vec{K})$

Esto va a implicar que para los e^- en un potencial periódico se va a conservar un "cuasimomento". (Buscar idea en el gte. dibujo de estados que dejan invariante un cristal)

· La equivalencia entre la formulación de Bragg y la de Von Laue es inmediata. Considérese la siguiente construcción: (DESLIZO $\vec{k}'$)

· Por ser $\vec{K} \in$ R.R., π es // a un plano de red

· Además, por el bello teorema, $\vec{K} = n\vec{K}_0$ con $|\vec{K}_0| = \frac{2\pi}{d} \Rightarrow |\vec{K}| = \frac{2n\pi}{d}$

(a distintos otros planos de red // al plano de Bragg π)

· $|\vec{K}| = 2k\sin\theta = \frac{2n\pi}{d}$

$$\Updownarrow$$

$$k\sin\theta = \frac{n\pi}{d} \Leftrightarrow 2d\sin\theta = n\lambda$$

(es decir, $\exists$ familia de planos de red tq $2d\sin\theta = n\lambda$)

$$\boxed{\text{es decir, el plano de Bragg es paralelo a la familia de planos de red que causa la reflexión según Bragg.}}$$

(ojo, el plano de Bragg está en el espacio recíproco, y los planos de red en el espacio real)