

Charles Kittel

Introducción a la
FÍSICA
DEL ESTADO SÓLIDO
3ª Edición

EDITORIAL REVERTÉ

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica
Actinio	Ac	89	227,03	Lawrencio	Lr	103	(260)
Aluminio	Al	13	26,98	Litio	Li	3	6,941
Americio	Am	95	(243)	Lutecio	Lu	71	174,97
Antimonio	Sb	51	121,75	Magnesio	Mg	12	24,31
Argón	Ar	18	39,948	Manganeso	Mn	25	54,94
Arsénico	As	33	74,92	Mendelevio	Md	101	(258)
Astato	At	85	(210)	Mercurio	Hg	80	200,59
Azufre	S	16	32,064	Molibdeno	Mo	42	95,94
Bario	Ba	56	137,3	Neodimio	Nd	60	144,24
Berilio	Be	4	9,012	Neón	Ne	10	20,179
Berkelio	Bk	97	(247)	Neptunio	Np	93	237,05
Bismuto	Bi	83	208,98	Niobio	Nb	41	92,91
Boro	B	5	10,81	Níquel	Ni	28	58,69
Bromo	Br	35	79,90	Nitrógeno	N	7	14,007
Cadmio	Cd	48	112,41	Nobelio	No	102	(259)
Calcio	Ca	20	40,08	Oro	Au	79	196,97
Californio	Cf	98	(251)	Osmio	Os	76	109,2
Carbón	C	6	12,011	Oxígeno	O	8	15,9994
Cerio	Ce	58	140,12	Paladio	Pd	46	106,4
Cesio	Cs	55	132,905	Plata	Ag	47	107,870
Cinc	Zn	30	65,38	Platino	Pt	78	195,09
Circonio	Zr	40	91,22	Plomo	Pb	82	207,19
Cloro	Cl	17	35,453	Plutonio	Pu	94	(244)
Cobalto	Co	27	58,93	Polonio	Po	84	(210)
Cobre	Cu	29	63,55	Potasio	K	19	39,102
Cromo	Cr	24	52,00	Praseodimio	Pr	59	140,91
Curio	Cm	96	(247)	Prometio	Pm	61	(147)
Disprosio	Dy	66	162,50	Protactinio	Pa	91	231,04
Einsteinio	Es	99	(252)	Radio	Ra	88	(226)
Erbio	Er	68	167,26	Radón	Rn	86	(222)
Escandio	Sc	21	44,96	Renio	Re	75	186,2
Estaño	Sn	50	118,69	Rodio	Rh	45	102,905
Estroncio	Sr	38	87,62	Rubidio	Rb	37	85,47
Europio	Eu	63	152,00	Rutenio	Ru	44	101,1
Fermio	Fm	100	(257)	Rutherfordio	Rf	104	(261)
Flúor	F	9	19,00	Samario	Sm	62	150,36
Fósforo	P	15	30,974	Selenio	Se	34	78,96
Francio	Fr	87	(223)	Silicio	Si	14	28,09
Gadolinio	Gd	64	157,25	Sodio	Na	11	22,990
Galio	Ga	31	69,72	Talio	Tl	81	204,37
Germanio	Ge	32	72,59	Tántalo	Ta	73	180,95
Hafnio	Hf	72	178,49	Tecnecio	Tc	43	(98)
Hadnio	Ha	105	(260)	Telurio	Te	52	127,60
Helio	He	2	4,003	Terbio	Tb	65	158,92
Hidrógeno	H	1	1,00797	Titanio	Ti	22	47,88
Hierro	Fe	26	55,85	Torio	Th	90	232,04
Holmio	Ho	67	164,93	Tulio	Tm	69	168,93
Indio	In	49	114,82	Uranio	U	92	238,03
Iridio	Ir	77	192,2	Vanadio	V	23	50,94
Iterbio	Yb	70	173,04	Volframio	W	74	183,85
Itrio	Y	39	88,906	Xenón	Xe	54	131,29
Kriptón	Kr	36	83,80	Yodo	I	53	126,90
Lantano	La	57	138,91				

Introducción a la FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

Charles Kittel

3^a Edición



**EDITORIAL
REVERTÉ**

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · Caracas · México

Título de la obra original:

Introduction to Solid State Physics, Sixth Edition

Edición original en lengua inglesa publicada por:

John Wiley & Sons, Inc., New York

Copyright © John Wiley & Sons, Inc.

Edición en papel

© Editorial Reverté, S. A., 1993

ISBN 978-84-291-4317-1

Edición e-book

© Editorial Reverté, S. A., 2012

ISBN: 978-84-291-9073-1

Versión española por:

Prof. Dr. J. Aguilar Peris

Catedrático de Termología de la Universidad Complutense de Madrid

y

Dr. J. de la Rubia Pacheco

Catedrático de Física General de la Universidad de Valencia

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S.A.

Loreto, 13-15, Local B

08029 Barcelona

Tel: (+34) 93 419 33 36

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida, sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Sobre el autor

Charles Kittel enseñó física del estado sólido en Berkeley desde 1951 a 1978; anteriormente había sido miembro del grupo de estado sólido de los Bell Laboratories. Antes de graduarse realizó trabajos en el M.I.T. y en la Cambridge University, y posteriormente hizo su tesis de graduación en la University of Wisconsin. Es miembro de la National Academy of Science y de la American Academy of Arts and Sciences.

Comenzó su investigación en el campo de los sólidos con estudios de resonancia ferromagnética, antiferromagnética y paramagnética, que simultaneó con trabajos sobre los dominios magnéticos, las ondas de espín y los límites del dominio en materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos. Su trabajo sobre la estructura del dominio simple de partículas finas ha sido comparado con el que realizó L. Néel y ha tenido una extensa aplicación en el registro magnético de señales. En Berkeley estudió, junto a otros colaboradores, la resonancia ciclotrónica de semiconductores, trabajo que condujo a la primera comprensión de la estructura de bandas del silicio, el germanio y el antimonio de indio, y a la teoría de sus estados de impureza. También trabajó en la interpretación de la resonancia magnetoplasma en semiconductores y de la resonancia Alfvén en las caídas electrón-hueco del germanio.

La primera edición de *Introducción a la Física del Estado Sólido* fue el primer texto que integró todos los aspectos fundamentales de este tema dirigido a estudiantes del primero y segundo ciclo universitario. Esta nueva edición desempeña el mismo papel para la actual generación de estudiantes.

Prefacio

Este libro es la sexta edición de un texto sobre física del estado sólido para alumnos avanzados o postgraduados de ciencias e ingeniería que han de iniciarse en el tema. Es el texto más citado dentro de su campo. La física del estado sólido estudia las propiedades, a veces asombrosas y muy frecuentemente de gran utilidad, que resultan de la distribución de los electrones en los metales, semiconductores y aislantes. En este libro se nos dice también cómo pueden entenderse las excitaciones elementales e imperfecciones de los sólidos en función de modelos simples cuya potencia y utilidad están firmemente establecidas en la actualidad.

El tema objeto de la física del estado sólido sirve de apoyo a una interacción muy provechosa de teoría, parte experimental y aplicaciones —interacción que hace que este campo resulte intelectualmente excitante de forma continua. El texto, en inglés y en su traducción a otros muchos idiomas, ha ayudado a varias generaciones de estudiantes a obtener una imagen clara de este proceso. El particular éxito de las traducciones al japonés nos puede servir para darnos idea de la utilidad del proceso mencionado. Siempre me he sentido complacido y sorprendido al encontrarme con personas líderes en alta tecnología que empezaron su aprendizaje en física del estado sólido con este libro. Y he escrito varias partes de esta edición en el campo con un procesador de textos, alimentado con paneles fotovoltaicos, como resulta apropiado frente a la revolución producida en el estado sólido.

Además, los estudiantes encuentran que la física del estado sólido es un campo de investigación atractivo debido también a la posibilidad de trabajar en grupos pequeños. Daniel Kleppner (*Physics Today*, marzo 1985) señala que «El número medio de autores que publican en *Physical Review Letter* en física de la materia condensada es inferior a tres; en física de partículas supera los 40».

En esta edición se han añadido nuevos capítulos sobre superficies e interfases (incluyendo el efecto Hall cuántico), sobre sólidos no cristalinos y sobre aleaciones. El tratamiento dado a la teoría de bandas de energía se ha ampliado, especialmente en relación con el modelo de Kramers-Kronig y con el empleo de pseudopotenciales. He procurado mantener constante el nivel teórico del propio texto, aunque se incluyen en los apéndices temas teóricos al nivel de mi texto avanzado *Quantum Theory of Solids*.

Los ocho primeros capítulos hasta la física de semiconductores se han diseñado como una introducción de un semestre a la física del estado sólido. ¿Qué puede decirse acerca de la mecánica estadística? En principio, el texto es autosuficiente, pero debe admitirse que suele existir en la enseñanza de la física un vago malestar cuando se considera la idea del potencial químico. Hay pocas excusas para ello, excepto quizá por la poca claridad de los escritos de J. Willard Gibbs, que expuso el tema hace unos 80 años. Pensamos que Herbert Kroemer y yo mismo hemos aclarado la física del potencial químico en los capítulos iniciales de nuestro libro sobre física térmica.

Las series de revisión que se publican dan unos estudios extensos y excelentes de todos los temas tratados en este libro y de algunos más. Por ello, conscientemente hemos dado bastantes menos referencias de los artículos originales que antes, teniendo así más espacio para la física. No se pretende ofender con las omisiones correspondientes a aquéllos que surcaron por primera vez estos mares.

La notación cristalográfica está conforme en general con el uso corriente en física. Las ecuaciones importantes se repiten en unidades SI y CGS gaussianas, cuando difieren entre sí. Entre las excepciones mencionemos los pies o leyendas de las figuras, los resúmenes de los capítulos, algunos problemas y toda aquella parte del texto de cierta longitud en donde una simple sustitución indicada permite pasar de CGS a SI. Los comentarios acerca de los convenios adoptados hacen que el empleo paralelo resulte simple y natural. La práctica más común en los Departamentos de Física de los Estados Unidos consiste en utilizar SI en la enseñanza de grado medio y emplear unidades gaussianas, o incluso unidades atómicas, en cursos superiores y en los artículos de investigación. En varios países de Europa el empleo de SI está impuesto por ley. Se ha encontrado útil el doble empleo de las mismas en este texto.

Las tablas se dan en unidades convencionales. El símbolo e designa la carga del protón y es positiva. La notación (18) se refiere a la ecuación 18 del propio capítulo, pero (3.18) se refiere a la ecuación 18 del Capítulo 3. El signo sobre un vector indica que es un vector unitario. Pocos problemas son realmente sencillos, porque la mayoría se han ideado con objeto de progresar en el tema del capítulo. Los profesores deberán preparar ejercicios para sus alumnos donde resulte necesario.

Esta edición debe mucho a Theodore H. Geballe de la Universidad de Stanford, que revisó el manuscrito completo e indujo a muchos de sus colegas a sugerir revisio-

nes y adiciones. Marvin L. Cohen de Berkeley realizó una crítica positiva y sugirió algunos puntos interesantes sobre la primera mitad del texto, basándose en su experiencia de clase con la quinta edición. Herbert Kroemer de Santa Bárbara me dio acertados consejos sobre nuevas áreas en física de semiconductores.

Una gran deuda tengo por lo que a revisión de capítulos, sugerencias, ilustraciones y otras ayudas se refiere a H. Ehrenreich, Surjit Singh, J. W. McClure, R. M. White, C. Herring, D. J. Smith, D. Bimberg, B. S. Chandrasekhar, T. R. Sandin, F. G. Fumi, M. Gueron, W. J. Merz, E. A. Davis, B. H. Grier, R. Laughlin, W. D. Nix, J. M. Cowley, J. B. Boyce, N. E. Phillips, L. Brewer, G. A. Somorjai, Gareth Thomas, R. Gronsby, S. G. Louie, A. M. Portis, and R. Shen. Camille Wanat me ayudó a utilizar los recursos de la Biblioteca de Física de Berkeley y me introdujo en el empleo de las bases de datos nacionales. Sari Wilde mecanografió amablemente las nuevas secciones del manuscrito.

Detrás de todo libro bien producido existe alguien que cuida extremadamente los detalles para garantizar su calidad, Mary Forkner de Palo Alto dirigió y coordinó la producción de este libro empleando ilimitados recursos de conocimiento, ingenio y diplomacia. John Joyner editó el manuscrito con esmero y cuidando los detalles. Felix Cooper ha ilustrado mis libros durante más de veinte años. Agradezco a Charles Stoll de John Wiley & Sons por su apoyo esencial a las diversas ediciones y a Robert McConnin por su ayuda simpática y constante como editor de esta edición.

«En un esfuerzo sistemático para actualizar el texto, dentro de los límites de su paginación impresa, hemos incorporado oportunamente aquellas pequeñas modificaciones que consideramos indispensables en las sucesivas reimpresiones de esta edición. Desde su publicación en 1986 y hasta su décima reimpresión se han incluido unas cuarenta clasificaciones y modernizaciones y se han corregido un número del mismo orden de errores tipográficos. La adición más extensa ha sido el “apéndice K, Superconductores de alta temperatura”, incluido en 1988 y revisado en 1991, para ofrecer una información concisa de los prometedores materiales óxidos desarrollados en valiosos programas desde 1986. Actualmente disponemos de materiales superconductores bastante por encima de la temperatura del nitrógeno líquido. Los principios físicos de la temperatura del nitrógeno líquido. Los principios físicos de los nuevos materiales (¿por qué T_c es tan elevada?) no están todavía resueltos. Los parámetros superconductores de los nuevos materiales se comparan con los ya convencionales tratados en el capítulo 12. La bibliografía sobre el tema es tan extensa, con un crecimiento mundial del orden quizá de 50 a 100 artículos semanales, que hemos de limitarnos a un mínimo de referencias significativas. En este aspecto agradecemos la guía y el consejo de J. C. Phillips y M. R. Beasley.»

Serán bien recibidas y agradecidas las correcciones pertinentes que deberán dirigirse al autor en el Departamento de Física, Universidad de California, Berkeley, CA 94720.

C. Kittel.

Se dispone de un manual del instructor para aquellos profesores que hayan adoptado el texto para su empleo en clase. Las solicitudes deben dirigirse en papel con membrete de su departamento a John Wiley & Sons, Inc. 605 Third Avenue, New York, N.Y. 10158.

Contenido

<i>Guía para emplear las Tablas</i>	XIII
<i>Referencias generales</i>	XVI
1 ESTRUCTURA CRISTALINA	1
2 RED RECÍPROCA	33
3 ENLACES DE LOS CRISTALES	63
4 FONONES I. VIBRACIONES DE LOS CRISTALES	97
5 FONONES II. PROPIEDADES TÉRMICAS	119
6 GAS DE FERMÍ DE ELECTRONES LIBRES	151
7 BANDAS DE ENERGÍA	189
8 CRISTALES SEMICONDUCTORES	217
9 SUPERFICIES DE FERMÍ Y METALES	259
10 PLASMONES, POLARITONES Y POLARONES	303
11 PROCESOS ÓPTICOS Y EXCITONES	347
12 SUPERCONDUCTIVIDAD	379
13 DIELECTRICOS Y FERROELÉCTRICOS	429
14 DIAMAGNETISMO Y PARAMAGNETISMO	471

15	FERROMAGNETISMO Y ANTIFERROMAGNETISMO	503
16	RESONANCIA MAGNÉTICA	551
17	SÓLIDOS NO CRISTALINOS	591
18	DEFECTOS PUNTUALES	613
19	FÍSICA DE SUPERFICIES E INTERFASES	629
20	DISLOCACIONES	665
21	ALEACIONES	691

<i>Apéndices</i>	717
------------------	-----

A	DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE LAS LÍNEAS DE REFLEXIÓN	719
B	CÁLCULO DE EWALD DE LAS SUMAS DE LA RED	722
C	CUANTIZACIÓN DE LAS ONDAS ELÁSTICAS: FONONES	727
D	FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE FERMI-DIRAC	733
E	DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN PARA dk/dt	737
F	ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN	739
G	POTENCIAL VECTOR, MOMENTO DEL CAMPO Y TRANSFORMACIÓN DE «GAUGE»	745
H	PARES DE COOPER	751
I	ECUACIÓN DE GINSBURG-LANDAU	755
J	COLISIONES FONÓN-ELECTRÓN	761
K	SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA	765

<i>Índice de temas</i>	771
------------------------	-----

<i>Tabla de prefijos SI</i>

Guía de Tablas

1.1	Los 14 tipos de red en tres dimensiones	12
1.2	Características de las redes cúbicas	13
1.3	Estructuras cristalinas de los elementos	28
1.4	Densidad y concentración atómica	29
3.1	Energía de cohesión	66
3.2	Puntos de fusión en K	67
3.3	Módulos y coeficiente de compresibilidad isoterma	68
3.4	Propiedades de los cristales de gases inertes	70
3.5	Energías de ionización	72
3.6	Afinidades electrónicas de los iones negativos	80
3.7	Propiedades de los cristales alcalinos con la estructura del Na Cl	86
3.8	Carácter relativo iónico de los enlaces en los cristales binarios	88
3.9	Radio atómico e iónico	92
3.10	Empleo de los radios estándar de los iones dados en la tabla 9	93
5.1	Temperatura de Debye y conductividad térmica	133
5.2	Recorridos libres medio de los fonones	140
6.1	Parámetros calculados en la superficie de Fermi de los electrones libres para ciertos metales a temperatura ambiente	162
6.2	Valores experimentales y calculados aplicando el modelo de electrones libres de la constante γ de los metales	169
6.3	Conductividad y resistividad de los metales a 295 °K	173
6.4	Comparación entre los coeficientes de Hall observados con los procedentes de la teoría de electrones libres	181
6.5	Números de Lorentz experimentales	183

8.1	Banda prohibida de energía entre las bandas de valencia y de conducción	221
8.2	Masas efectivas de los electrones y huecos en semiconductores de bandas prohibidas directas	237
8.3	Movilidades de portadores a temperatura ambiente en $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	246
8.4	Constante dieléctrica estática relativa de semiconductores	248
8.5	Energías de ionización de dadores E_d de impurezas pentavalentes en el germanio y silicio, en me V	249
8.6	Energías de ionización de aceptores E_a de impurezas trivalentes en germanio y silicio, en me V	250
8.7	Concentración de electrones y huecos en semimetales	255
10.1	Límites de transición ultravioleta de los metales alcalinos, en $\text{\AA}$	310
10.2	Energías de plasmones de volumen, en eV	314
10.3	Frecuencias de la red, principalmente a 300 K	331
10.4	Constantes de acoplamiento de polarones α , masas m_{pd} y masas de banda m para los electrones en la banda de conducción	339
11.1	Energía de enlace de los excitones en me V	358
11.2	Parámetros del líquido electrón-hueco	367
12.1	Parámetros superconductores de los elementos	383
12.2	Superconductividad de compuestos seleccionados	384
12.3	Bandas prohibidas de energía en superconductores, para $T=0$	392
12.4	Efectos de los isótopos en los superconductores	394
12.5	Longitud de coherencia intrínseca y profundidad de penetración de London calculadas en el cero absoluto	403
13.1	Polarizabilidades eléctricas de iones en 10^{-24} cm^3	443
13.2	Cristales ferroeléctricos	448
13.3	Cristales antiferroeléctricos	461
14.1	Número efectivo de magnetones p para los iones trivalentes del grupo de los lantánidos	482
14.2	Número efectivo de magnetones para iones del grupo del hierro	484

15.1	Exponentes de punto crítico para ferromagnéticos	507
15.2	Cristales ferromagnéticos	512
15.3	Cristales antiferromagnéticos	530
16.1	Parámetros de resonancia magnética nuclear	556
16.2	Desplazamientos de Knight en RMN en los elementos metálicos	571
18.1	Cristales de difusión y energías de activación	620
18.2	Energía de activación E_+ para el movimiento de una vacante de ion positiva	622
18.3	Energías de absorción experimentales de centros F , en eV	623
19.1	Relajación del espaciado interfásico superior en superficies metálicas limpias no reconstruidas	632
19.2	Funciones de trabajo electrónicas	639
20.1	Comparación del módulo de cizalla y el límite elástico	668
20.2	Métodos para determinar densidades de dislocaciones	680
21.1	Razones electrón/átomo de los compuestos electrónicos	698

Selección de referencias generales

Fundamentos de física estadística

C. Kittel y H. Kroemer, *Thermal physics*, 2.^a ed., Freeman, 1980. Incluye una clara y completa discusión del potencial químico. Citado como *TP*.

Textos intermedios

J. M. Ziman, *Principles of the theory of solids*, 2.^a ed., Cambridge, 1972. De utilidad para ser estudiado por alumnos graduados.

Textos avanzados

C. Kittel, *Quantum theory of solids*, Wiley, 1987. Citado como *QTS*.

J. Callaway, *Quantum theory of the solid state*, 2.^a ed., Academic 1991.

Series de revisión

H. Ehrenreich y D. Turnbull, *Solid state physics, advances in research and applications*, Vols. 1- <45>, más suplementos. Esta valiosa serie, que a menudo se cataloga como una publicación periódica, como si fuese una revista, se cita aquí como *Solid state physics*.

Guías bibliográficas

Scientific citation index, las tablas Landolt-Börnstein (nueva serie) y el acceso a un centro de datos por ordenador.

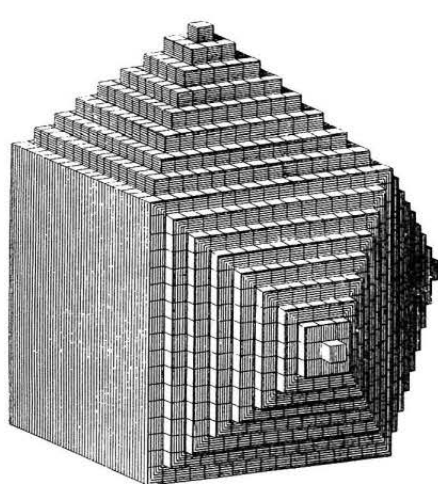
Al final de cada capítulo se dan las referencias a las monografías sobre temas específicos.

1

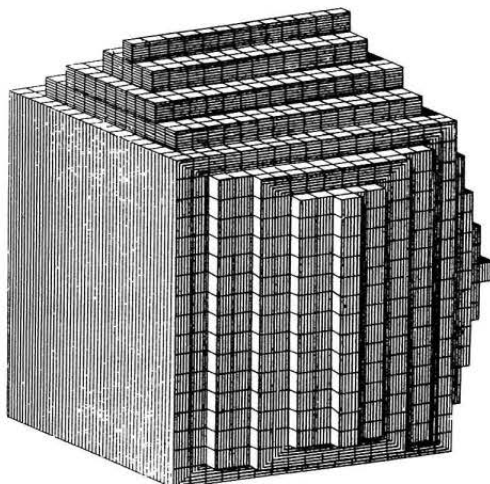
ESTRUCTURA CRISTALINA

DISTRIBUCIÓN PERIÓDICA DE ÁTOMOS	3
Vectores de traslación de la red	4
La base y la estructura cristalina	7
Celda primitiva de la red	7
TIPOS FUNDAMENTALES DE REDES	9
Tipos de redes bidimensionales	10
Tipos de redes tridimensionales	13
SISTEMA DE ÍNDICES PARA LOS PLANOS CRISTALINOS	16
ESTRUCTURAS CRISTALINAS SIMPLES	18
Estructura del cloruro de sodio	18
Estructura del cloruro de cesio	20
Estructura hexagonal de empaquetamiento compacto	21
Estructura del diamante	24
Estructura del sulfuro de cinc cúbico	24
IMÁGENES DIRECTAS DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA	26
ESTRUCTURAS CRISTALINAS NO IDEALES	26
Apilamiento aleatorio y politipismo	27
DATOS DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS	27
RESUMEN	30
PROBLEMAS	30
1. Ángulos tetraédricos	30
2. Índices de planos	30
3. Estructura hcp	30
REFERENCIAS	30

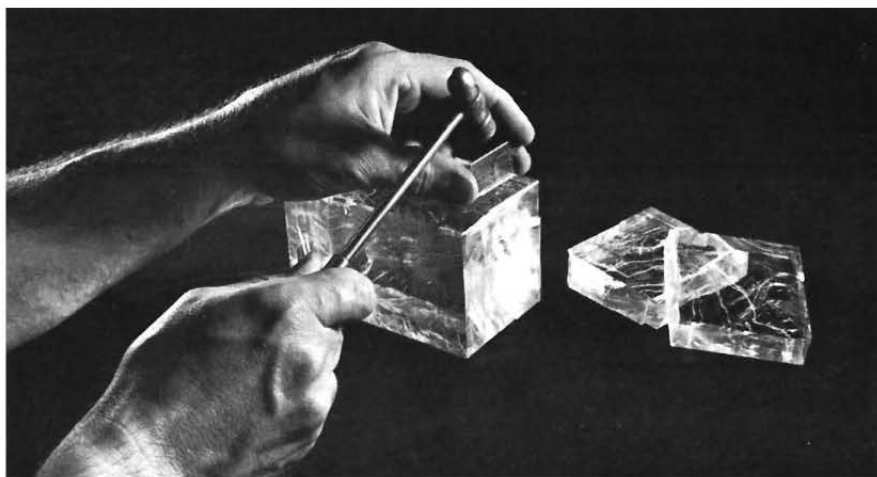
UNIDADES: $1 \text{ \AA} = 1 \text{ angstrom} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m.}$



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Relación entre la forma exterior de los cristales y la forma de los bloques de construcción elemental. Los bloques constructivos son idénticos en (a) y (b), pero se han desarrollado caras diferentes del cristal. (c) Cortando o exfoliando un cristal de sal de roca.

CAPÍTULO 1: ESTRUCTURA CRISTALINA

La física del estado sólido está fundamentalmente relacionada con los cristales y con los electrones en los cristales. El estudio de la física del estado sólido empezó a principio de este siglo después del descubrimiento de la difracción de los rayos X por los cristales y de la publicación de una serie de cálculos sencillos y de predicciones de las propiedades de los cristales que tuvieron gran éxito.

Cuando un cristal crece en un medio ambiente constante, la forma que desarrolla es como si fuesen adicionando de forma continua bloques constructivos idénticos (figura 1). Estos bloques constructivos son átomos, o grupos de átomos de modo que un cristal es una distribución periódica tridimensional de átomos.

Esto ya se conocía en el siglo XVIII cuando los mineralogistas descubrieron que los índices numéricos de las direcciones de todas las caras de un cristal son números enteros exactos. Únicamente la distribución de partículas idénticas en una red periódica puede explicar la ley de los índices enteros¹, como se verá más adelante.

En 1912 fue presentado a la Academia Bávara de Ciencias en Munich un artículo titulado «Efectos de interferencias con rayos Röntgen». En la primera parte de este artículo, Laue desarrolló una teoría elemental de la difracción de los rayos X por una red periódica. En la segunda parte, Friedrich y Knipping anunciaron las primeras observaciones experimentales de la difracción de rayos X por cristales².

El trabajo demostró de forma decisiva que los cristales están compuestos de una distribución o red periódica de átomos. Con un modelo atómico establecido de un cristal, los físicos podían a continuación progresar mucho más sobre las interioridades de los mismos. Los estudios se han ampliado para incluir sólidos amorfos o no cristalinos, vidrios y líquidos. El campo más amplio actual se conoce como física de la materia condensada y en la actualidad es el área de la física más importante y probablemente de desarrollo más intenso.

DISTRIBUCIÓN PERIÓDICA DE ÁTOMOS

Se construye un cristal ideal mediante la repetición infinita de unidades estructurales idénticas en el espacio. En los cristales más sencillos la unidad estructural es un

¹R. J. Haüy, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Paris, 1784; *Traité de cristallographie*, Paris, 1801.

²Algunos relatos personales de los primeros años de los estudios de difracción de cristales por rayos X pueden encontrarse en P.P. Ewald, ed., *Fifty years of x-ray diffraction*, A. Oosthoek's Uitgeversmij, Utrecht, 1962.

solo átomo, como en el cobre, la plata, el oro, el hierro, el aluminio y los metales alcalinos. Pero la unidad estructural más pequeña puede comprender muchos átomos o moléculas.

La estructura de todos los cristales puede escribirse en función de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de la misma. El grupo de átomos se denomina la base; cuando se repite en el espacio forma la estructura cristalina.

Vectores de traslación de la red

Se define la red mediante tres vectores de traslación fundamentales $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, de forma que la distribución atómica parece la misma en todos los aspectos, tanto cuando se examina desde el punto $\mathbf{r}$ como cuando se observa desde el punto

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3, \quad (1)$$

siendo u_1 , u_2 y u_3 números enteros y arbitrarios. El conjunto de puntos $\mathbf{r}'$ definido por (1) para todos los valores de u_1 , u_2 y u_3 definen una **red**.

Una red es una distribución periódica regular de puntos en el espacio. (La analogía en dos dimensiones se denomina de forma semejante, como veremos en el capítulo 18.) Una red es una abstracción matemática; la estructura cristalina se forma cuando se une una base de átomos de forma idéntica a todos los puntos de la red. La relación es entonces

$$\text{red} + \text{base} = \text{estructura cristalina} \quad (2)$$

La red y los vectores de traslación $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ y $\mathbf{a}_3$ se dice que son primitivos si dos puntos cualesquiera $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r}'$ desde los cuales la distribución atómica tenga el mismo aspecto satisfacen siempre la expresión (1) con una adecuada selección de los números enteros u_1 , u_2 y u_3 . Con esta definición de los **vectores de traslación primitivos**, no existe ninguna celda de volumen menor que pueda servir como bloque constructor para la estructura cristalina.

Frecuentemente utilizamos los vectores de traslación primitivos para definir los ejes cristalinos no primitivos cuando tienen una relación más sencilla con la simetría de la estructura. Los ejes cristalinos $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ forman las tres aristas adyacentes de un paralelepípedo. Si existen puntos de la red únicamente en los vértices, entonces es un paralelepípedo primitivo.

Se define una operación de traslación de la red como el desplazamiento de un cristal mediante un vector de traslación cristalinio

$$\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3. \quad (3)$$

Dos puntos cualesquiera de la red están conectados por un vector de esta forma.

Para describir una estructura cristalina, existen tres cuestiones importantes a responder: ¿Cuál es la red? ¿Qué selección de $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ y $\mathbf{a}_3$ queremos hacer? ¿Cuál es la base?

Para una estructura dada es posible más de una red, y más de un conjunto de ejes es siempre posible en el caso de una red determinada. La base se identifica una vez se hayan hecho estas elecciones previas. Todas las propiedades (incluyendo los espectros de difracción de rayos X) son coherentes, con tal de que se vea satisfecha la expresión (3).

Las operaciones de simetría de un cristal hacen que la estructura cristalina se transforme en sí misma. Entre ellas debemos incluir las operaciones de traslación de la red. Además, existen las operaciones de rotación y reflexión, denominadas **operaciones puntuales**. Alrededor de los puntos de la red o de ciertos puntos especiales dentro de un paralelepípedo elemental, resulta posible aplicar rotaciones y reflexiones que hagan que el cristal se transforme en sí mismo.

Finalmente, pueden existir operaciones compuestas formadas por operaciones combinadas, tanto de traslación como puntuales. Los textos de cristalografía se dedican ampliamente a la descripción de las operaciones de simetría. La estructura cristalina de la figura 2 se ha dibujado de forma que posea sólo operaciones de simetría de traslación. Sin embargo, la estructura cristalina de la figura 3 permite tanto operaciones de traslación como de simetría puntuales.

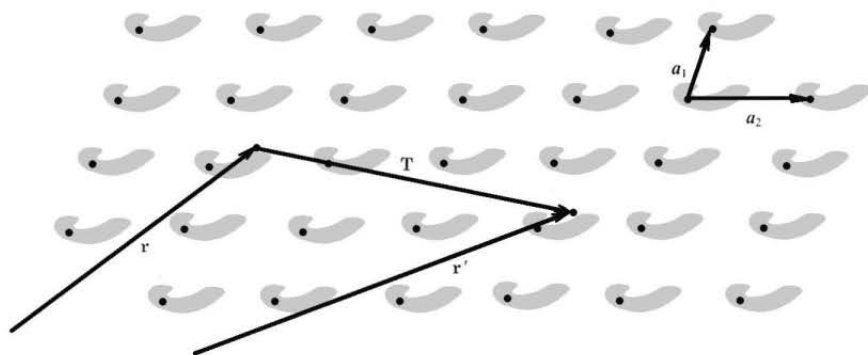


Figura 2. Parte de un cristal de una molécula imaginaria de proteína, en un mundo bidimensional. (Hemos escogido una molécula de proteína porque no es probable que tenga ninguna simetría especial por sí misma.) La distribución atómica en el cristal parece exactamente la misma a un observador situado en $\mathbf{r}'$ que a un observador situado en $\mathbf{r}$, con tal de que el vector $\mathbf{T}$ que une $\mathbf{r}'$ y $\mathbf{r}$ pueda expresarse como un múltiplo entero de los vectores $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$. En esta ilustración, $\mathbf{T} = -\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$. Los vectores $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$ son los vectores de traslación primitivos de la red bidimensional.

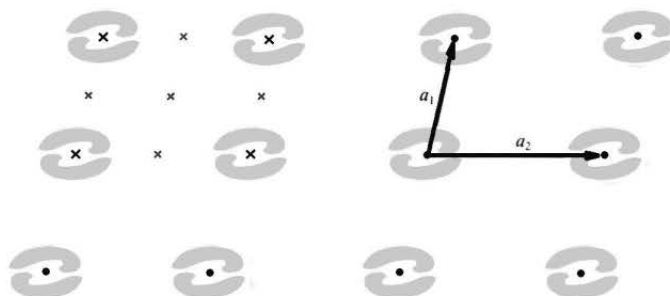


Figura 3. Semejante a la figura 2, pero las moléculas de proteínas están asociadas en pares. Los vectores de traslación del cristal son a_1 y a_2 . Una rotación de π radianes alrededor de cualquiera de los puntos marcados con una x llevará al cristal a coincidir consigo mismo. Esto ocurre también para los puntos equivalentes de las otras celdas, pero solamente hemos marcado los puntos x dentro de una de ellas.

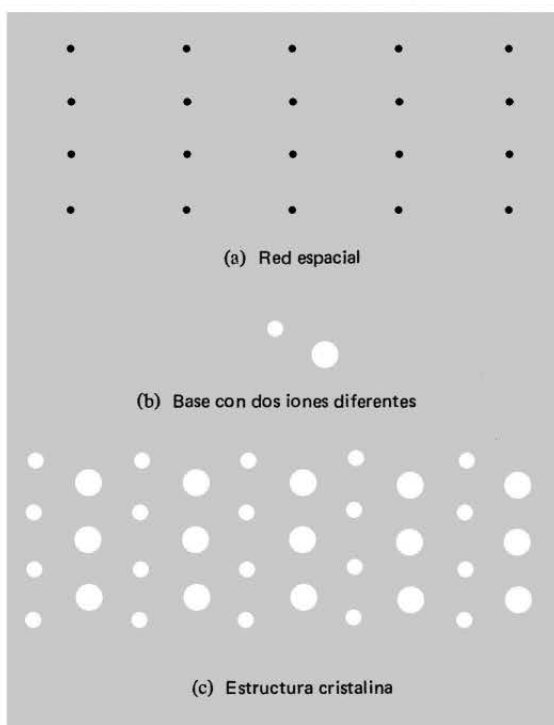


Figura 4. La estructura cristalina está formada por la adición de la base (b) a cada punto reticular de la red (a). Examinando la figura (c) podemos darnos cuenta de la base y luego se puede abstraer la red espacial. No importa en dónde se coloca la base en relación con un punto de la red.

La base y la estructura cristalina

Una base de átomos está unida o ligada a todo punto de la red, siendo todas las bases idénticas en composición, distribución y orientación. La figura 4 muestra cómo se forma una estructura cristalina mediante la adición de una base a todos los puntos de la red. La red se ha iniciado mediante puntos en la figura 2 y 3, pero en la figura 4c se han omitido los puntos.

El número de átomos en la base puede ser 1, o puede ser más de 1. La posición del centro de un átomo j de la base respecto al punto de la red asociado es

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3 . \quad (4)$$

Podemos seleccionar el origen, que hemos denominado punto asociado de la red, de forma que $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$.

Celda primitiva de la red

El paralelepípedo definido por los ejes primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ se denomina celda primitiva (figura 5b). Una celda primitiva es un tipo de celda o celda unidad. (El adjetivo unidad es superfluo y no resulta necesario.) Una celda llenará todo el espacio mediante la repetición de operaciones de traslación del cristal adecuadas. Una celda primitiva es una celda de volumen mínimo.

Existen muchos procedimientos de escoger los ejes primitivos y la celda primitiva para una red determinada. El número de átomos de una celda primitiva o de una base primitiva es siempre el mismo para una estructura cristalina dada. Existe siempre un punto de la red por celda primitiva. Si la celda primitiva es un paralelepípedo con puntos de la red en cada uno de sus ocho vértices, cada punto de la red se distribuye entre ocho celdas, de forma que el número total de puntos de la red en la celda es uno: $8 \times \frac{1}{8} = 1$.

El volumen de un paralelepípedo con ejes $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ es

$$V_c = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| , \quad (5)$$

según indica el análisis vectorial elemental. La base asociada con una celda primitiva se denomina base primitiva. No hay ninguna base que contenga menor número de átomos de los que encierra una base primitiva.

Otra forma de escoger una celda primitiva es la indicada en la figura 6. Es conocida por los físicos como la **celda de Wigner-Seitz**.

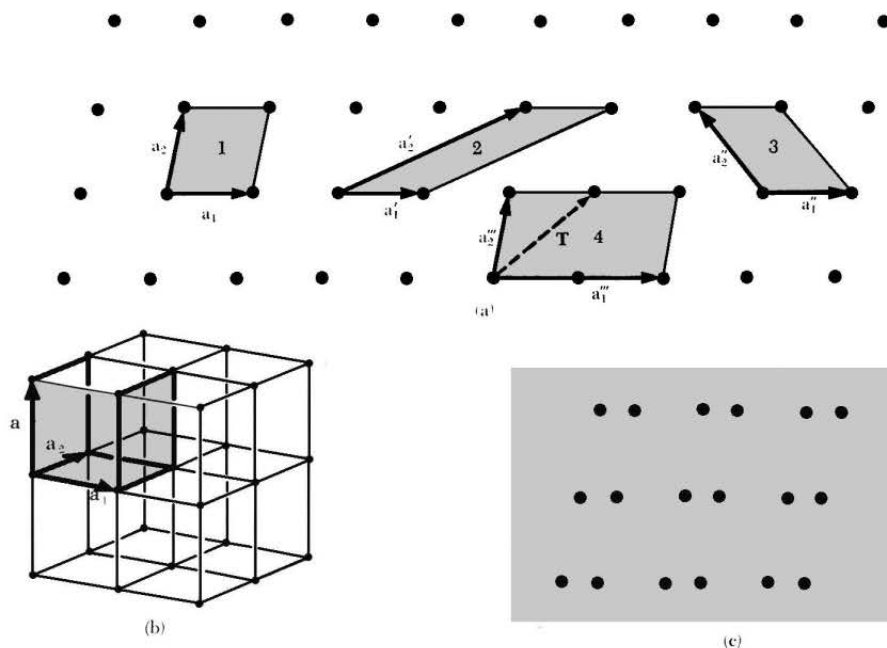


Figura 5a. Puntos reticulares de una red espacial en dos dimensiones. Todos los pares de vectores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ son vectores de traslación de la red. Pero $\mathbf{a}_1'''$, $\mathbf{a}_2'''$ no son vectores de traslación primitivos porque no pueden formar el vector de traslación de la red $\mathbf{T}$ mediante combinaciones con números enteros de $\mathbf{a}_1'''$ y $\mathbf{a}_2'''$. Todos los demás pares indicados de $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$ pueden considerarse como vectores de traslación primitivos de la red. Los paralelogramos 1, 2, 3, tienen la misma área y cualquiera de ellos podría considerarse como la celda primitiva. El paralelogramo 4 tiene un área doble que la celda primitiva.

Figura 5b. Celda primitiva de una red espacial en tres dimensiones.

Figura 5c. Suponer que estos puntos son átomos idénticos: dibujar sobre la figura un conjunto de puntos reticulares, haciendo una selección de ejes primitivos, de celda primitiva y de la base de átomos asociados con un punto de la red.

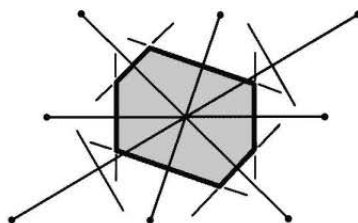


Figura 6. Una celda primitiva puede también encogerse siguiendo este procedimiento: (1) dibujar líneas rectas que unan un punto de la red determinado con todos los puntos de la red próximos; (2) en el punto medio de estas líneas y normal a ella se dibujan nuevas líneas o planos. El volumen encerrado más pequeño que se obtiene por este procedimiento es la celda primitiva de Wigner-Seitz. Todo el espacio puede rellenarse con estas celdas, igual que se puede hacer con las celdas de la figura 5.

TIPOS FUNDAMENTALES DE REDES

Las redes cristalinas pueden transportarse o superponerse sobre sí mismas mediante la traslación de la red **T** y mediante otras diversas operaciones de simetría. Una operación de simetría típica es la de rotación alrededor de un eje que pasa a través de un punto de la red. Pueden encontrarse redes en las que existen ejes de rotación de primero, segundo, tercero, cuarto y quinto orden que hacen que la red coincida consigo misma después de realizar rotaciones de 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ y $2\pi/6$ radianes o bien mediante múltiplos enteros de estas rotaciones. Los ejes de rotación se denominan entonces mediante los símbolos 1, 2, 3, 4 y 6.

No podemos encontrar ninguna red que se transforme en sí misma bajo otras rotaciones, tales como $2\pi/7$ radianes o $2\pi/5$ radianes. Una molécula aislada diseñada adecuadamente puede tener cualquier grado de simetría de rotación, pero una red periódica infinita no puede poseer esta condición. Se puede construir un cristal a partir de moléculas que individualmente posean un eje de rotación de quinto orden, pero no se puede esperar que la red posea un eje de rotación de este tipo. En la figura 7 mostramos lo que ocurre si intentamos construir una red periódica teniendo una simetría de quinto orden: los pentágonos no se ajustan rellenando todo el espacio, mostranso así que no podemos combinar simetrías puntuales de quinto orden con la periodicidad de traslación requerida.

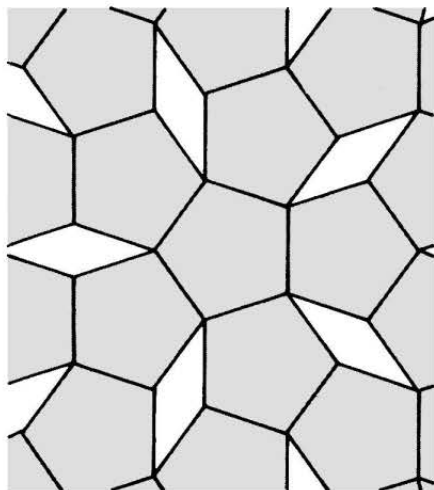


Figura 7. Un eje de simetría de quinto orden no puede existir en una red porque no es posible llenar todo el espacio con una distribución conectada de pentágonos.

Por grupos puntuales de la red entendemos la colección de operaciones de simetría que aplicadas alrededor de un punto de la red transportan la red en sí misma. Ya se han relacionado las posibles rotaciones. Podemos tener también reflexiones especulares de orden m sobre un plano que pasa por un punto de la red. La operación de inversión está compuesta de una rotación de π radianes seguida por la reflexión sobre un plano normal al eje de rotación; el efecto total consiste en sustituir $\mathbf{r}$ por $-\mathbf{r}$. En la figura 8 se muestran los ejes de simetría y los planos de simetría de un cubo.

Tipos de redes bidimensionales

Existe un número ilimitado de redes posibles debido a que no existe ninguna restricción natural sobre las longitudes de los vectores de traslación de la red o sobre el ángulo φ que existe entre ellos. La red de la figura 5a se dibujó para valores arbitrarios $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$. Una red general de este tipo se conoce como **red oblicua** y es inva-

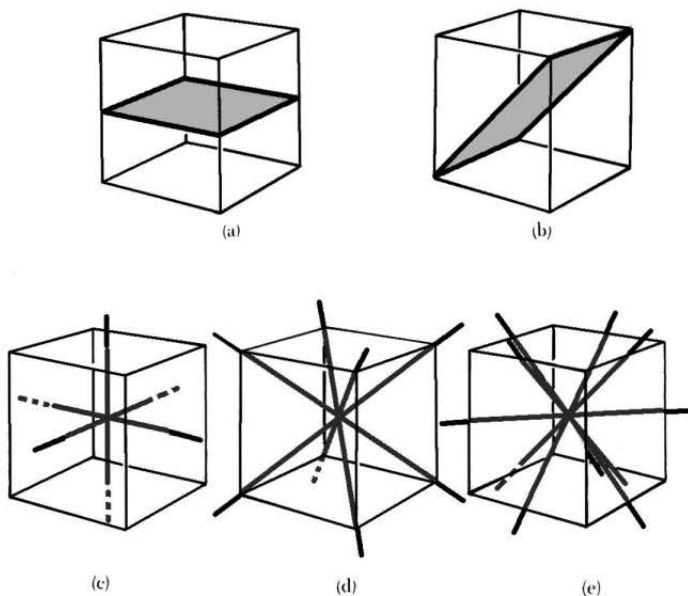


Figura 8. (a) Plano de simetría paralelo a las caras de un cubo. (b) Plano de simetría diagonal en un cubo. (c) Los tres ejes cuaternarios de un cubo. (d) Los cuatro ejes ternarios de un cubo. (e) Los seis ejes binarios de un cubo.

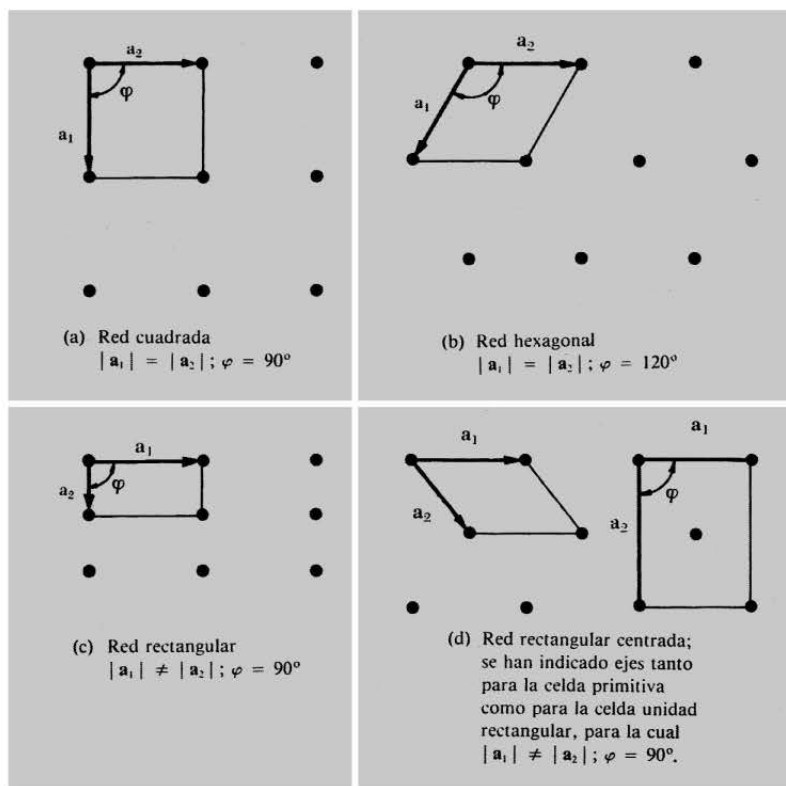


Figura 9

riante únicamente bajo la rotación de π y 2π radianes alrededor de cualquier punto de la red.

Pero las redes especiales del tipo oblicuo pueden ser invariantes bajo la rotación de $2\pi/3$, $2\pi/4$ o $2\pi/6$ radianes o bajo una reflexión especular. Debemos imponer condiciones restrictivas sobre a_1 y a_2 si queremos construir una red que resulte invariante bajo una o más de estas nuevas operaciones. Existen cuatro tipos diferentes de restricciones y cada uno de ellos conduce a lo que podemos denominar un **tipo de red especial**. Así, pues, existen cinco tipos de red diferentes de dos dimensiones, la red oblicua y las cuatro redes especiales indicadas en la figura 9. **Red de Bravais** es la frase común para denominar a un tipo de red diferente; decimos que existen cinco redes de Bravais en dos dimensiones.

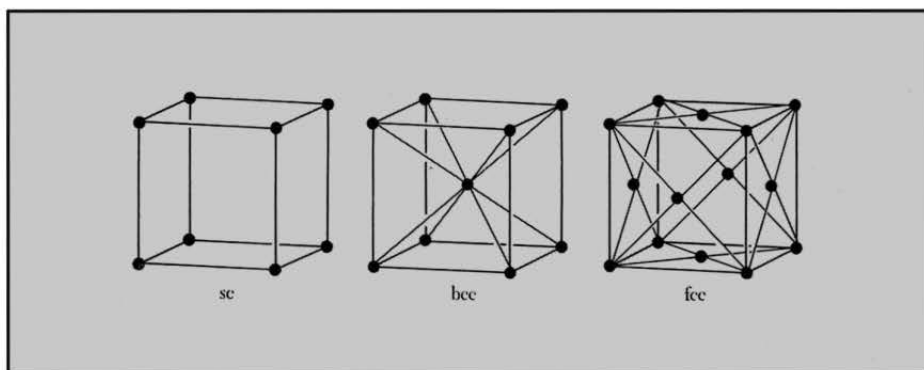


Figura 10. Redes espaciales cúbicas. Las celdas indicadas son las celdas convencionales.

Tabla 1. Los 14 tipos de red en tres dimensiones

Sistema	Número de redes	Restricciones sobre los ejes y ángulos de la celda convencional
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$