

## Examen de Propiedades Estructurales de Sólidos. Enero 2016

Cada ejercicio se valorará de acuerdo a las puntuaciones indicadas, asignándose una puntuación proporcional a ejercicios incompletos o con errores.

### 1. Teoría de grupos cristalográficos (20 puntos).

Las tripletas de coordenadas de las posiciones generales de un grupo espacial  $\mathcal{G}$  se dan en las Tablas Internacionales de Cristalografía, vol. A, como:

$$(1)x, y, z \quad (2)\bar{x}, \bar{y}, z \quad (3)x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z \quad (4)\bar{x} + 1/2, y, z$$

- Construya las presentaciones matriz-columna de las operaciones de simetría del grupo espacial  $\mathcal{G}$  correspondientes a estas tripletas de coordenadas;

Caracterizar geoméricamente las operaciones de simetría representados por los pares matriz-columna si se refieren a una base ortorrómbica (tipo de operación, localización, vectores de deslizamiento y/o helicoidales, etc.). ¿Cuál es el símbolo de Hermann-Mauguin del grupo espacial  $\mathcal{G}$ ?

- Considerar un punto  $A$  con las coordenadas  $(0.127, 0.261, 0.76)$ . ¿Se puede escribir las coordenadas del conjunto de puntos en la celda unidad del  $\mathcal{G}$  simétricamente equivalente al punto  $A$ ? ¿Es un punto de posición general de  $\mathcal{G}$ ?

Considere los puntos  $B$  y  $C$  con coordenadas  $(5/4, 0.77, 1/8)$  y  $(3/2, 0, 1/8)$ . Determinar los grupos de simetría local de  $B$  y  $C$  y anote el conjunto de puntos en la celda unidad del  $\mathcal{G}$  simétricamente equivalente a los puntos  $B$  y  $C$ .

- Estudiar el efecto de simetría sobre los coeficientes de los factores anisotrópicos de temperatura  $\beta_{ij}$ ,  $i, j = 1, 2, 3$  para cada uno de los puntos  $B$  y  $C$ . ( La matriz  $||\beta_{ij}||$ ,  $i, j = 1, 2, 3$  de los coeficientes de los factores anisotrópicos de temperatura atómicos se transforma como un tensor de segundo rango symmetrizado bajo las operaciones de simetría del grupo local atómico. )

(opcional): Dibujar los diagramas de la posición general de  $\mathcal{G}$  y su elementos de simetría.

### 2. Simetría espacial: propiedades cristalográficas (20 puntos).

- (i) Completar la información de la siguiente tabla para cada uno de los grupos espaciales dados.

Grupo espacial	Sistema cristalino	Grupo puntual	Clase de Laue	Piroelectricidad (*)
Pc				
P2 <sub>1</sub> /a				
Fmm2				
I4 <sub>2</sub>				
P3 <sub>2</sub> 12				
P3 <sub>2</sub> 21				
P6 <sub>3</sub> mc				
Fd $\bar{3}$				

(\*) En esta columna indicar si la simetría permite la piroelectricidad y en caso afirmativo en qué dirección.

(ii) ¿Puedes indicar y demostrar para qué grupos espaciales de la tabla esta prohibido el efecto piezoeléctrico?

(iii) ¿Hay grupos polares dentro de los grupos espaciales de la tabla?

### 3. Simetría espacial: transformación de coordenadas (30 puntos)

La estructura de  $\alpha$ -XOF (X=La, Y o Pu) puede obtenerse de la estructura cúbica de fluorita  $\text{CaF}_2$  desdoblando las posiciones de flúor en dos: una para el oxígeno y otra para el flúor, y desplazando las posiciones metálicas a lo largo de  $c$ . Esos cambios dan lugar a una reducción de la simetría espacial.

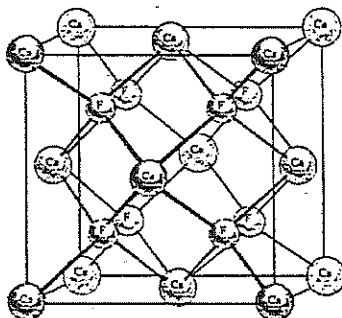
La base convencional  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  de  $\alpha$ -XOF es  $a' = \frac{1}{2}(a - b)$ ,  $b' = \frac{1}{2}(a + b)$ ,  $c' = c$  donde  $a, b, c$  es la base de  $\text{CaF}_2$ . Además, el origen convencional de  $\alpha$ -XOF está desplazado por  $p = \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$  con respecto al origen de  $\alpha$ -XOF.

Las coordenadas de  $\text{CaF}_2$  son:

Ca  $4a \ m\bar{3}m$   $0, 0, 0$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$   $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$   $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

F  $8c \ 43m$   $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$   $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$   $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$

$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$   $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$   $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$



- (i) Por medio de un dibujo muestra la relación entre la celda unidad del sistema de coordenadas no-primada ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ) y el sistema de coordenadas 'nueva' (primada) ( $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ ).
- (ii) ¿Cuál es el sistema cristalino de la celda nueva? ¿Y su tipo de centrado? (La red de  $\text{CaF}_2$  es cubica centrada  $F$ - ( $fcc$ ),  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma$ .)
- (iii) Construir la matriz de transformación  $P$  que describe el cambio de la base.
- (iv) ¿Cuál es el volumen de la nueva celda unidad en comparación con el volumen de la antigua?
- (v) ¿Cuáles son las coordenadas de los tomos de la estructura  $\text{CaF}_2$  referida al nuevo sistema de coordenadas?

4. Estructura y Difracción (30 puntos).

Un compuesto binario AB (masas atómicas:  $m_A = 65$  y  $m_B = 32$ ), puede cristalizar bajo dos formas estructurales (polimorfismo):

- Forma I: Red cúbica de parámetro  $a=5.41\text{\AA}$ .  
 $A : (0, 0, 0) (0, 0.5, 0.5) (0.5, 0, 0.5) (0.5, 0.5, 0)$   
 $B : (0.25, 0.25, 0.25) (0.25, 0.75, 0.75) (0.75, 0.25, 0.75) (0.75, 0.75, 0.25)$
- Forma II: Red hexagonal de parámetros  $a=3.81\text{\AA}$  y  $c=6.23\text{\AA}$ .  
 $A : (0, 0, 0) (1/3, 2/3, 0)$   
 $B : (0, 0, u) (1/3, 2/3, 0.5 + u) \quad u = 0.375$

- a) Para cada forma indicar el tipo de red, el tipo de coordinación de A y la densidad.
- b) Dar la expresión del factor de estructura para cada una de las formas.
- c) Deducir las reglas de extinción.
- d) El eje senario de la forma II, ¿es helicoidal?
- e) ¿Puede ser piroeléctrica la fase I?. ¿Y piezoeléctrica?. Justificar el resultado.

Nota: Tiempo máximo para la duración del examen: 3 horas