

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

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

Caracterizar geométricamente 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 β_{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 cristalofísicas (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 ₁ /a				
Fmm2				
I4 ₂				
P3 ₁ 12				
P3 ₂ 11				
P6 ₃ mc				
Fd 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 está prohibido el efecto piezoelectrónico?

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

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

La estructura de α -XOF ($X=La, Y o Pu$) puede obtenerse de la estructura cúbica de fluorita 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.

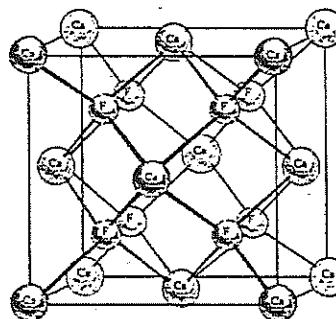
La base convencional a' , b' , c' de α -XOF es $a' = \frac{1}{2}(a - b)$, $b' = \frac{1}{2}(a + b)$, $c' = c$ donde a, b, c es la base de CaF_2 . Además, el origen convencional de α -XOF está desplazado por $p = \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$ con respecto al origen de CaF_2 .

Las coordenadas de CaF_2 son:

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

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

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



- (i) Por medio de un dibujo muestra la relación entre la celda unidad del sistema de coordenadas no-primada (a, b, c) y el sistema de coordenadas 'nueva' (primada) (a', b', c').
- (ii) ¿Cuál es el sistema cristalino de la celda nueva? Y su tipo de centrado? (La red de 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 totos de la estructura 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 $c=6.23\text{\AA}$.
 $A : (0, 0, 0) (1/\sqrt{3}, 2/3, 0)$
 $B : (0, 0, u) (1/3, 2/3, 0.5 + u) \quad u = 0.375$

- 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 piezoelectrica?. Justificar el resultado.

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