

Relaciones de simetría entre estructuras cristalinas

**Aplicaciones de la teoría de grupos
cristalográficos en cristalografía**

Manuales de químicas



Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los

derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (www.cedro.org) vela por el respeto de los citados derechos.

Relaciones de simetría entre estructuras cristalinas

**Aplicaciones de la teoría de grupos
cristalográficos en cristalografía**

Ulrich Müller

con inclusión de textos de:

Hans Wondratschek y Hartmut Bärnighausen



Parte de las figuras se han creado con los programas ATOMS de E. Dowty y DIAMOND de K. Brandenburg. Diez figuras son las mismas que en *International Tables for Crystallography*, tomo A1, 2.a edición (2010), capítulo 1.6; <http://it.iucr.org/>. Se reproducen junto con texto acompañante escrito por el autor de este libro con permiso de la *International Union of Crystallography*.

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S.A.

© Ulrich Müller

© EDITORIAL SÍNTESIS, S. A.
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid
Teléf.: 91 593 20 98
<http://www.sintesis.com>.

Depósito Legal: M. 10.807-2013
ISBN: 978-84-995897-6-3

Impresión:
Impreso en España - Printed in Spain

Índice

PRÓLOGO.....	11
LISTA DE SÍMBOLOS	14
1. INTRODUCCIÓN	15
1.1. El principio de la simetría en cristalografía	17
1.2. Ejemplos introductorios	18

PARTE I: FUNDAMENTOS CRISTALOGRAFÍCOS

2. NOCIONES BÁSICAS DE CRISTALOGRAFÍA, 1. ^a PARTE	25
2.1. Preámbulo	25
2.2. Cristales y redes	25
2.3. Sistemas de coordenadas apropiados, coordenadas cristalográficas	27
2.4. Direcciones, planos reticulares y red recíproca.....	30
2.5. Cálculo de distancias y ángulos	31
3. IMÁGENES	33
3.1. Transformaciones en cristalografía	33
3.1.1. Un ejemplo	33
3.1.2. Operaciones de simetría	34
3.2. Transformaciones afines	35
3.3. Aplicación de matrices $(n + 1) \times (n + 1)$	37
3.4. Transformaciones afines de vectores	38
3.5. Isometrías	39
3.6. Tipos de isometrías	42
3.7. Cambios del sistema de coordenadas	46
3.7.1. Desplazamiento del origen	47
3.7.2. Cambio de base	48
3.7.3. Cambio general del sistema de coordenadas.....	49
3.7.4. Efecto del cambio de coordenadas sobre las transformaciones	50

3.7.5.	Varios cambios de coordenadas consecutivos	54
3.7.6.	Cálculo del desplazamiento del origen a partir de cambios de coordenadas ..	56
3.7.7.	Transformación de otras magnitudes cristalográficas	57
3.8.	Ejercicios	57
4.	NOCIONES BÁSICAS DE CRISTALOGRAFÍA, 2. ^a PARTE	59
4.1.	Descripción de la simetría cristalina en las Tablas Internacionales A: Posiciones.....	59
4.2.	Operaciones de simetría cristalográficas	60
4.3.	Interpretación geométrica del par matriz-columna (W, w) de una operación de simetría cristalográfica	64
4.3.1.	Caracterización de las operaciones de simetría cristalográficas	64
4.4.	Determinación del par matriz-columna para una isometría	65
4.5.	Ejercicio	66
5.	TEORÍA DE GRUPOS	67
5.1.	Dos ejemplos de grupos	67
5.2.	Conceptos básicos de la teoría de grupos	70
5.3.	Descomposición de un grupo en clases laterales	73
5.4.	Conjugación	75
5.5.	Grupo factor y homomorfismo	77
5.6.	Acción de un grupo sobre un conjunto	79
5.7.	Ejercicios	81
6.	NOCIONES BÁSICAS DE CRISTALOGRAFÍA, 3. ^a PARTE	83
6.1.	Grupos puntuales y grupos espaciales	83
6.1.1.	Simetría molecular	83
6.1.2.	El grupo espacial y su grupo puntual	86
6.1.3.	Clasificación de los grupos espaciales	88
6.2.	La red de un grupo espacial	90
6.3.	Símbolos de los grupos espaciales	91
6.3.1.	Símbolos de Hermann-Mauguin	91
6.3.2.	Símbolos de Schoenflies	95
6.4.	Descripción de la simetría espacial en las Tablas Internacionales A	97
6.4.1.	Diagramas de los elementos de simetría	98
6.4.2.	Listado de la posiciones de Wyckoff	100
6.4.3.	Operaciones de simetría de la posición general	101
6.4.4.	Diagramas de la posición general	102
6.5.	Posiciones generales y especiales de los grupos espaciales	102
6.5.1.	Posición general de un grupo espacial	104
6.5.2.	Posiciones especiales de un grupo espacial	104
6.6.	La diferencia entre grupo espacial y tipo de grupo espacial	105
6.7.	Ejercicios	106

7.	SUBGRUPOS Y SUPERGRUPOS DE LOS GRUPOS PUNTUALES Y ESPACIALES ..	107
7.1.	Subgrupos de los grupos puntuales de las moléculas	107
7.2.	Subgrupos de los grupos espaciales	109
7.2.1.	Subgrupos máximos equitraslacionales	112
7.2.2.	Subgrupos máximos de igual clase no isomorfos	114
7.2.3.	Subgrupos máximos isomorfos	115
7.3.	Supergrupos mínimos de los grupos espaciales	115
7.4.	Grupos laminares y grupos de varilla	117
7.5.	Ejercicios	120
8.	SUBGRUPOS CONJUGADOS, NORMALIZADORES Y DESCRIPCIONES EQUIVALENTES DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS	121
8.1.	Subgrupos conjugados de grupos espaciales	121
8.2.	Normalizadores de los grupos espaciales	124
8.3.	El número de los subgrupos conjugados. Subgrupos equiparables	127
8.4.	Descripción estandarizada de estructuras cristalinas	131
8.5.	Descripciones equivalentes de estructuras cristalinas	132
8.6.	Quiralidad	134
8.7.	Asignación errónea de grupos espaciales	137
8.8.	Isotipismo	139
8.9.	Ejercicios	141
9.	NOTAS SOBRE EL MANEJO DE GRUPOS ESPACIALES	145
9.1.	Posiciones de Wyckoff de los grupos espaciales	145
9.2.	Relaciones entre posiciones de Wyckoff en relaciones grupo-subgrupo	146
9.3.	Símbolos no convencionales de los grupos espaciales	147
9.3.1.	Grupos espaciales ortorrómbicos	148
9.3.2.	Grupos espaciales monoclinicos	150
9.3.3.	Grupos espaciales tetragonales	152
9.3.4.	Grupos espaciales romboédricos	154
9.3.5.	Grupos espaciales hexagonales	155
9.4.	Ejercicios	155

PARTE II:

RELACIONES DE SIMETRÍA ENTRE GRUPOS ESPACIALES COMO MEDIO
PARA PRESENTAR CONEXIONES ENTRE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

10.	ESQUEMA PARA LA PRESENTACIÓN DE RELACIONES DE SIMETRÍA ENTRE GRUPOS ESPACIALES	159
-----	---	-----

11. RELACIONES DE SIMETRÍA ENTRE ESTRUCTURAS CRISTALINAS	163
11.1. El grupo espacial de una estructura es un subgrupo máximo equitraslacional del de otra estructura	163
11.1.1. La relación entre piritita y PdS_2	163
11.1.2. Variantes ternarias del tipo piritita	164
11.1.3. Relación cristaloquímica entre α - y β -estaño	166
11.2. El grupo espacial máximo es de igual clase	167
11.2.1. Dos derivados del tipo AlB_2	167
11.2.2. Relación entre $\text{In}(\text{OH})_3$ y $\text{CaSn}(\text{OH})_6$	170
11.3. El grupo espacial máximo es isomorfo	170
11.3.1. Relación entre CuF_2 y VO_2	172
11.3.2. Relación rutilo – trirrutilo	173
11.4. El grupo espacial no es ni equitraslacional ni de igual clase	174
11.4.1. Relación entre NiAs y MnP	174
11.5. Los grupos espaciales de dos estructuras cristalinas tienen un supergrupo común ...	176
11.5.1. Relación entre RbAuCl_4 y RbAuBr_4	176
11.6. Familias de estructuras mayores	179
11.7. Ejercicios	183
12. ESCOLLOS EN LA BÚSQUEDA DE RELACIONES GRUPO-SUBGRUPO	187
12.1. Desplazamientos del origen	188
12.2. Subgrupos equiparables	190
12.3. Transformaciones de celdas equivocadas	191
12.4. Diversos caminos para la reducción de la simetría	192
12.5. Inclusión prohibida de operaciones de simetría	194
12.6. Ejercicios	195
13. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DERIVADAS DE EMPAQUETAMIENTOS COMPACTOS DE ESFERAS	197
13.1. Ocupación de intersticios en empaquetamientos compactos de esferas	197
13.2. Ocupación de intersticios octaédricos en el empaquetamiento hexagonal compacto de esferas	198
13.2.1. Hetotipos romboédricos	198
13.2.2. Hetotipos hexagonales y trigonales del empaquetamiento hexagonal compacto de esferas	206
13.3. Ocupación de intersticios octaédricos y tetraédricos en el empaquetamiento cúbico compacto de esferas	210
13.3.1. Hetotipos del tipo NaCl con celdilla duplicada	210
13.3.2. Hetotipos del tipo CaF_2 con celdilla duplicada	212
13.4. Ejercicios	216

14. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE MOLÉCULAS Y DE IONES MOLECULARES ..	219
14.1. Reducción de la simetría debido a una simetría puntual baja de los componentes	221
14.2. Empaquetamientos de moléculas según el modelo de empaquetamientos de esferas ..	222
14.3. El empaquetamiento en sales de tetrafenilfosfonio.....	227
14.4. Ejercicios	231
15. RELACIONES DE SIMETRÍA EN TRANSICIONES DE FASE	233
15.1. Transiciones de fase en estado sólido	233
15.1.1. Transiciones de fase de primer y segundo orden	234
15.1.2. Clasificación estructural de las transiciones de fase	235
15.2. Sobre la teoría de las transiciones de fase	236
15.2.1. Vibraciones reticulares	236
15.2.2. Teoría de Landau de las transiciones de fase continuas	239
15.3. Dominios y maclas.....	243
15.4. ¿Pueden transcurrir transiciones de fase reconstructivas mediante un subgrupo común?.....	245
15.5. Maclas de crecimiento y de transformación	247
15.6. Dominios antifase	251
15.7. Ejercicios	254
16. REACCIONES TOPOTÁCTICAS	255
16.1. Relaciones de simetría en reacciones topotácticas	256
16.2. Reacciones topotácticas en haluros de lantanoides	257
16.3. Ejercicios	263
17. RELACIONES GRUPO-SUBGRUPO COMO APOYO PARA LA DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS	265
17.1. ¿Qué grupo espacial debe elegirse?	266
17.2. Solución del problema de las fases para estructuras de proteínas	267
17.3. Reflexiones de superestructura, características estructurales sospechosas	267
17.4. Detección de maclas	269
17.5. Ejercicios	272
18. PREDICCIÓN DE TIPOS ESTRUCTURALES	275
18.1. Deducción de tipos estructurales hipotéticos por medio de relaciones grupo-subgrupo	275
18.2. Cálculo del número de estructuras posibles	279
18.2.1. El número total de estructuras posibles	279
18.2.2. El número de estructuras posibles según su simetría	282
18.3. Cálculo combinatorio para distribuir átomos entre posiciones dadas	287
18.4. Deducción de estructuras cristalinas posibles para una estructura molecular dada	290
18.5. Ejercicios	296

19. OBSERVACIONES HISTÓRICAS	297
APÉNDICE 1: SUBGRUPOS ISOMORFOS.....	301
Ejercicios	308
APÉNDICE 2: ACERCA DE LA TEORÍA DE TRANSICIONES DE FASE.....	309
A2.1. Aspectos termodinámicos de transiciones de fase.....	309
A2.2. Sobre la teoría de Landau.....	312
A2.3. Teoría de la renormalización	315
A2.4. Transiciones de fase discontinuas	317
APÉNDICE 3: ESPECIES DE SIMETRÍA.....	319
SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS.....	321
BIBLIOGRAFÍA	355
GLOSARIO.....	359
ÍNDICE DE TÉRMINOS	363