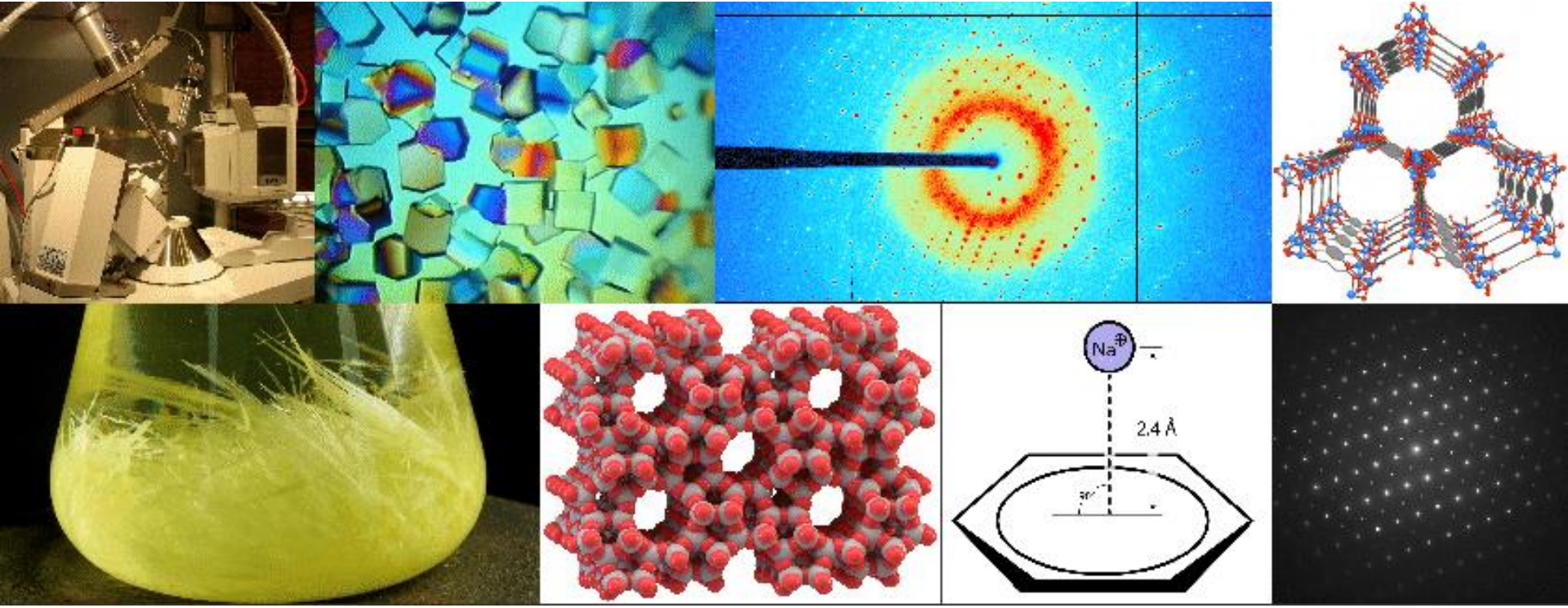


Programa de Actualización| Mayo-Junio | 2018

Módulo 2: Técnicas de caracterización de sólidos cristalinos I: Difracción de Rayos X.

SIMETRIA EN CRISTLAES I

Florencia Di Salvo | Sebastián Suárez

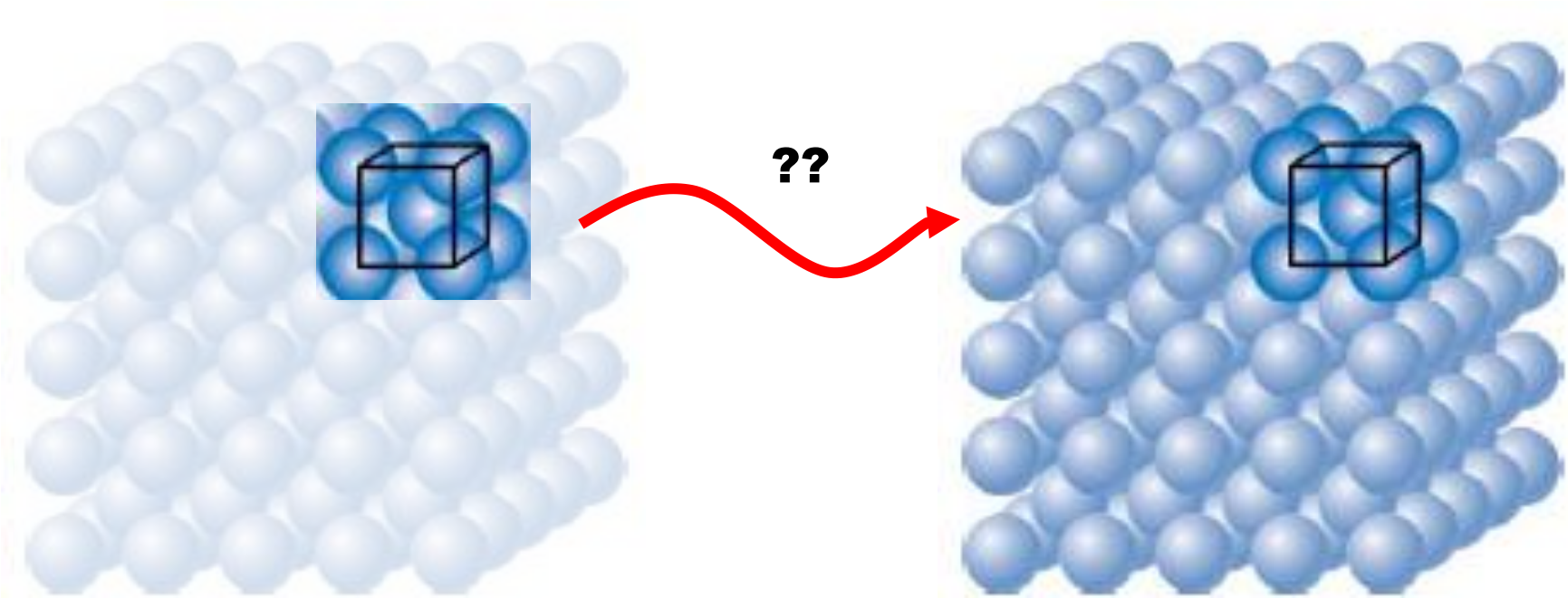
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA

Simetría en los cristales

MOTIVACIÓN. Para poder comprender la periodicidad de los sólidos cristalinos, debemos conocer las REGLAS DE SIMETRÍA

Para conocer la **naturaleza y el orden de la periodicidad** en los cristales, debemos aprender cuáles son las **operaciones** por la cuales la repetición del **MOTIVO BÁSICO** de cristal da lugar al **CRISTAL PROPIAMENTE DICHO**

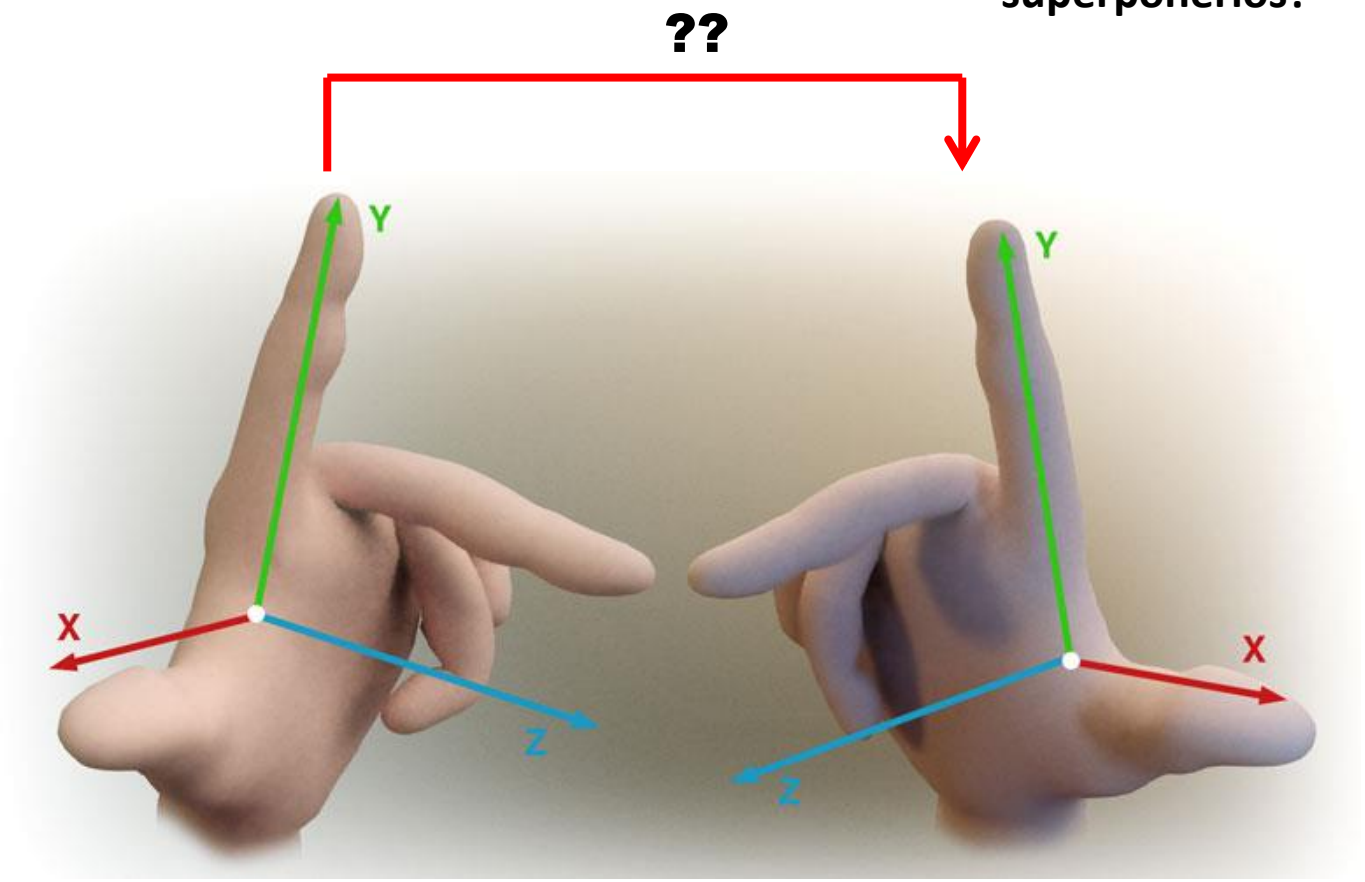
¿cómo podemos hacer para lograr describir todo el cristal a partir del motivo básico?



Simetría en los cristales

MOTIVACIÓN. Para poder comprender la periodicidad de los sólidos cristalinos, debemos conocer las REGLAS DE SIMETRÍA

Vamos más allá…dado dos objetos enantiomorfos, **¿cómo podemos hacer para lograr superponerlos?**



Enantiomorfos: objetos con imagen especular no superponible
Enantiómeros: moléculas con imagen especular no superponible (típicamente aquellas que poseen un centro quiral)

Simetría en los cristales

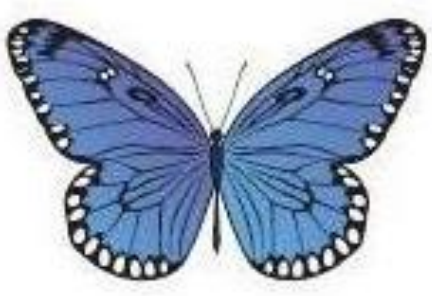
MOTIVACIÓN. Para poder comprender la periodicidad de los sólidos cristalinos, debemos conocer las REGLAS DE SIMETRÍA

RESPUESTA. Aprender a cerca de la "Teoría de las transformaciones isoméricas"

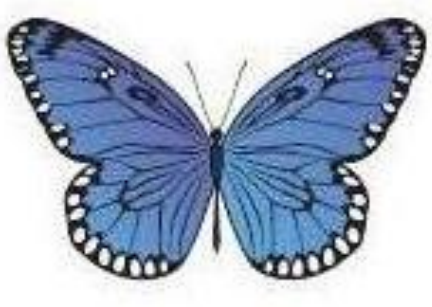
Simetría en los cristales

DEFINICIONES DE UTILIDAD.

- **Objetos congruentes**. Son aquellos que cada punto de uno de ellos corresponde a un punto del otro y además, se cumple que la distancia entre dos puntos es igual a la distancia entre los dos puntos equivalentes en el otro objeto. Como consecuencia, los correspondientes ángulos también serán iguales.



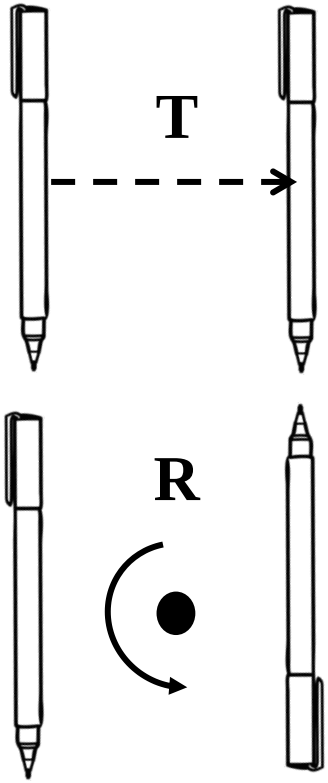
  - **Congruencia Directa.** La correspondencia de ángulos tiene el mismo signo.



  - **Congruencia Opuesta.** La correspondencia de ángulos tiene el signos opuestos.

Simetría en los cristales

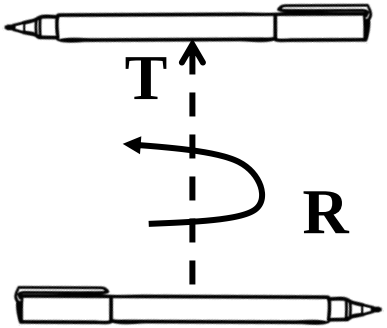
- **Objetos congruentes**. Son aquellos que cada punto de uno de ellos corresponde a un punto del otro y además, se cumple que la distancia entre dos puntos es igual a la distancia entre los dos puntos equivalentes en el otro objeto. Como consecuencia, los correspondientes ángulos también serán iguales.



- **Congruencia Directa.** La correspondencia de ángulos tiene el mismo signo. => Para este tipo de congruencia, un objeto puede hacerse **coincidir** con el otro a través de **movimientos** convenientes durante los cuales éste se comporta como un cuerpo rígido. Estos movimientos son:

1. TRASLACION – 2. ROTACIÓN – 3. ROTO-TRASLACIÓN

(o MOV. de TORNILLO)



Simetría en los cristales

- **Congruencia Opuesta.** ⇒ Los objetos se dicen que son **enantiomorfos.** En ese caso uno de los objetos coincidirá con el otro a través de las siguientes operaciones:

1. INVERSIÓN: operación de simetría con respecto a un punto
2. REFLEXIÓN: operación de simetría con respecto a un plano
3. ROTO-INVERSIÓN: producto de la rotación alrededor de un eje por la inversión con respecto un punto del eje
4. PLANO DE DESPLAZAMIENTO: producto de la reflexión por la traslación paralela al plano de reflexión
5. ROTO-REFLEXIÓN: producto de la rotación por la reflexión con respecto al plano perpendicular al eje de rotación

Elementos de Simetría

DEFINICIÓN

Si luego de la aplicación de una **operación de simetría** todas las propiedades del sistema permanecen iguales, la operación será entonces una **OPERACIÓN de SIMETRÍA**. Los **ELEMENTOS de SIMETRÍA** son **puntos, ejes o planos** con respecto a los cuales las operaciones de simetría son ejecutadas.

INCORPORANDO NOMENCLATURA

: representa a un objeto

: representa al enantiomorfo del objeto representado por un círculo (renglón anterior)

El + : indica sobre el plano de la hoja/pizarrón

El – : indica debajo del plano de la hoja/pizarrón

+ _ : indica que ambos objetos están ubicados uno encima del otro

Elementos de Simetría

- **EJE DE SIMETRÍA ROTACIONAL**. Un dado sistema presenta un **EJE de ROTACIÓN de ORDEN n**, cuando todas las propiedades del espacio permanecen inalteradas luego de una rotación de 2π/**n** alrededor de un eje. Estos ejes son representados con el número **n**

- **EJE DE ROTOTRASLACIÓN** (o de movimiento de tornillo). Un dado sistema presenta un **EJE de ROTOTRASLACIÓN de ORDEN n CON UN COMPONENTE TRASLACIONAL DE ORDEN t**, cuando todas las propiedades del espacio permanecen inalteradas luego de una rotación de 2π/**n** alrededor de un eje y una traslación **t** a lo largo del mismo.

- **EJES DE INVERSIÓN.** Un dado sistema presenta un **EJE de INVERSIÓN de ORDEN n**, cuando todas las propiedades del espacio permanecen inalteradas luego de ejecutar el producto de una rotación de 2π/**n** alrededor de un eje por la inversión con respecto a un punto localizado en el correspondiente eje. Estos ejes son representados con el número $\bar{\mathbf{n}}$ **("n barra" o "menos n").**

- **EJE DE ROTOREFLEXIÓN.** Un dado sistema presenta un **EJE de ROTOREFLEXIÓN de ORDEN n**, cuando todas las propiedades del espacio permanecen inalteradas luego de ejecutar el producto de una rotación de 2π/**n** alrededor de un eje por la reflexión con respecto al plano normal al correspondiente eje. Estos ejes son representados con el número $\tilde{\mathbf{n}}$**.** El efecto de aplicar los ejes $\tilde{1}$, $\tilde{2}$, $\tilde{3}$, $\tilde{4}$ y $\tilde{6}$ coincide con los ejes de inversión en general de un orden diferente => $\tilde{n}$ no suelen considerarse y sí se consideran sus equivalentes de inversión . <u>NOTAR QUE</u>: $\tilde{1} = \mathrm{m}$, $\tilde{2} = \bar{1}$, $\tilde{3} = \bar{6}$, $\tilde{4} = \bar{4}$ y $\tilde{6} = \bar{3}$.

- **PLANOS DE REFLEXIÓN CON COMPONENTES DE TRASLACIÓN (GLIDES)**. Un dado sistema presenta ESTE OPERADOR, cuando todas las propiedades de una mitad del espacio son idénticas a las de la otra mitad del espacio, cuando se aplica la operación del producto de la reflexión a través de un plano por la traslación paralela a dicho plano.

Elementos de Simetría

- <u>OBSERVACIONES A DESTACAR:</u>

$\tilde{1} = \mathrm{m}$, $\tilde{2} = \bar{1}$, $\tilde{3} = \bar{6}$, $\tilde{4} = \bar{4}$ y $\tilde{6} = \bar{3}$ (ya mencionadas)

Eje rotacional de orden 4 es al mismo tiempo un eje rotacional de orden 2

Eje rotacional de orden 6 es al mismo tiempo un eje rotacional de orden 2 y de orden 3

La dirección del eje $\bar{1}$ es irrelevante dado que la operación coincide con la inversión con respecto a un punto

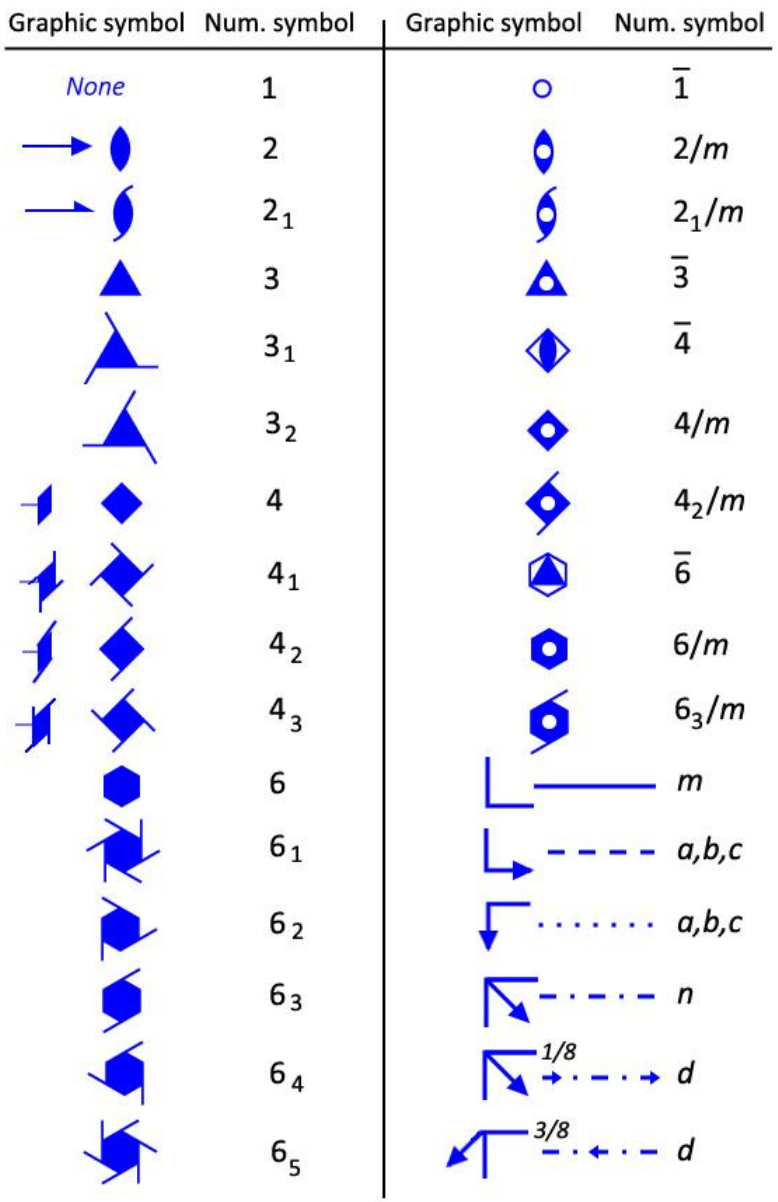
El eje $\bar{2}$ es equivalente a un plano de reflexión (m) perpendicular al mismo

El eje $\bar{3} = 3\bar{1}$ ($\bar{3}$ es equivalente al producto de un eje rotacional 3 por una inversión)

El eje $\bar{4} = 2$ ($\bar{4}$ es equivalente un eje de rotación 2)

El eje $\bar{6} = 3/m$ ($\bar{6}$ es equivalente al producto de un eje rotacional 3 por una reflexión con respecto al plano normal al mismo)

Elementos de Simetría



Elementos de Simetría

(d) Symmetry axes normal to the plane of projection (three dimensions) and symmetry points in the plane of the figure (two dimensions)

Symmetry axis or symmetry point	Graphical symbol‡	Screw vector of a right-handed screw rotation in units of the shortest lattice translation vector parallel to the axis	Printed symbol (subelements in parentheses)
Identity	None	None	1
Twofold rotation axis Twofold rotation point (two dimensions)		None	2
Twofold screw axis: '2 sub 1'		$\frac{1}{2}$	2_1
Threefold rotation axis Threefold rotation point (two dimensions)		None	3
Threefold screw axis: '3 sub 1'		$\frac{1}{3}$	3_1
Threefold screw axis: '3 sub 2'		$\frac{2}{3}$	3_2
Fourfold rotation axis Fourfold rotation point (two dimensions)		None	4 (2)
Fourfold screw axis: '4 sub 1'		$\frac{1}{4}$	4_1 (2_1)
Fourfold screw axis: '4 sub 2'		$\frac{1}{2}$	4_2 (2)
Fourfold screw axis: '4 sub 3'		$\frac{3}{4}$	4_3 (2_1)
Sixfold rotation axis Sixfold rotation point (two dimensions)		None	6 (3,2)
Sixfold screw axis: '6 sub 1'		$\frac{1}{6}$	6_1 $(3_1,2_1)$
Sixfold screw axis: '6 sub 2'		$\frac{1}{3}$	6_2 $(3_2,2)$
Sixfold screw axis: '6 sub 3'		$\frac{1}{2}$	6_3 $(3,2_1)$
Sixfold screw axis: '6 sub 4'		$\frac{2}{3}$	6_4 $(3_1,2)$
Sixfold screw axis: '6 sub 5'		$\frac{5}{6}$	6_5 $(3_2,2_1)$
Centre of symmetry, inversion centre: '1 bar' Reflection point, mirror point (one dimension)		None	$\bar{1}$
Inversion axis: '3 bar'		None	$\bar{3}$ $(3,\bar{1})$
Inversion axis: '4 bar'		None	$\bar{4}$ (2)
Inversion axis: '6 bar'		None	$\bar{6} \equiv 3/m$
Twofold rotation axis with centre of symmetry		None	$2/m$ $(\bar{1})$
Twofold screw axis with centre of symmetry		$\frac{1}{2}$	$2_1/m$ $(\bar{1})$
Fourfold rotation axis with centre of symmetry		None	$4/m$ $(\bar{4},2,\bar{1})$
'4 sub 2' screw axis with centre of symmetry		$\frac{1}{2}$	$4_2/m$ $(\bar{4},2,\bar{1})$
Sixfold rotation axis with centre of symmetry		None	$6/m$ $(\bar{6},\bar{3},3,2,\bar{1})$
'6 sub 3' screw axis with centre of symmetry		$\frac{1}{2}$	$6_3/m$ $(\bar{6},\bar{3},3,2_1,\bar{1})$

† Notes on the 'heights' h of symmetry points $\bar{1},\bar{3},\bar{4}$, and $\bar{6}$:
(1) Centres of symmetry $\bar{1}$ and $\bar{3}$, as well as inversion points $\bar{4}$ and $\bar{6}$ on $\bar{4}$- and $\bar{6}$-axes parallel [001], occur in pairs at 'heights' h and $h+\frac{1}{2}$. In the space-group diagrams only one fraction h is given, *e.g.* $\frac{1}{4}$ stands for $h=\frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$. No fraction means $h=0$ and $\frac{1}{2}$. In *cubic* space groups, however, *both* fractions are given for vertical $\bar{4}$-axes, including $h=0$ and $\frac{1}{2}$.
(2) Symmetries $4/m$ and $6/m$ contain vertical $\bar{4}$- and $\bar{6}$-axes; their $\bar{4}$- and $\bar{6}$-inversion points coincide with the centres of symmetry. This is not indicated in the space-group diagrams.
(3) Symmetries $4_2/m$ and $6_3/m$ also contain vertical $\bar{4}$- and $\bar{6}$-axes, but their $\bar{4}$- and $\bar{6}$-inversion points alternate with the centres of symmetry; *i.e.* $\bar{1}$-points at h and $h+\frac{1}{2}$ interleave with $\bar{4}$- or $\bar{6}$-points at $h+\frac{1}{4}$ and $h+\frac{3}{4}$. In the tetragonal and hexagonal space-group diagrams only *one* fraction for $\bar{1}$ and *one* for $\bar{4}$ or $\bar{6}$ are given. In the cubic diagrams *all four* fractions are listed for $4_2/m$; *e.g.* $Pm\bar{3}n$ (No. 223): $\bar{1}$: $0,\frac{1}{2}$; $\bar{4}$: $\frac{1}{4},\frac{3}{4}$.

(e) Symmetry axes parallel to the plane of projection

Symmetry axis	Graphical symbol†	Screw vector of a right-handed screw rotation in units of the shortest lattice translation vector parallel to the axis	Printed symbol (subelements in parentheses)
Twofold rotation axis		None	2
Twofold screw axis: '2 sub 1'		$\frac{1}{2}$	2_1
Fourfold rotation axis (in cubic space groups only)		None	4 (2)
Fourfold screw axis: '4 sub 1' (in cubic space groups only)		$\frac{1}{4}$	4_1 (2_1)
Fourfold screw axis: '4 sub 2' (in cubic space groups only)		$\frac{1}{2}$	4_2 (2)
Fourfold screw axis: '4 sub 3' (in cubic space groups only)		$\frac{3}{4}$	4_3 (2_1)
Inversion axis: '4 bar' (in cubic space groups only)		None	$\bar{4}$ (2)
Inversion point on '4 bar'-axis (in cubic space groups only)			$\bar{4}$-point

† Symbols for horizontal symmetry axes are given outside the unit cell of the space-group diagrams. *Twofold* axes always occur in pairs, at 'heights' h and $h+\frac{1}{2}$ above the plane of projection; here, a fraction h attached to such a symbol indicates two axes with heights h and $h+\frac{1}{2}$. No fraction stands for $h=0$ and $\frac{1}{2}$. The rule of pairwise occurrence is not valid for the horizontal *fourfold* axes in cubic space groups; here, *all* heights are given, including $h=0$ and $\frac{1}{2}$. This applies also to the horizontal $\bar{4}$-axes and the $\bar{4}$-inversion points located on these axes.

(f) Symmetry axes inclined to the plane of projection (in cubic space groups only)

Symmetry axis	Graphical symbol†		Screw vector of a right-handed screw rotation in units of the shortest lattice translation vector parallel to the axis	Printed symbol
Twofold rotation axis		parallel to a face diagonal of the cube	None	2
Twofold screw axis: '2 sub 1'		parallel to a face diagonal of the cube	$\frac{1}{2}$	2_1
Threefold rotation axis		parallel to a body diagonal of the cube	None	3
Threefold screw axis: '3 sub 1'		parallel to a body diagonal of the cube	$\frac{1}{3}$	3_1
Threefold screw axis: '3 sub 2'		parallel to a body diagonal of the cube	$\frac{2}{3}$	3_2
Inversion axis: '3 bar'		parallel to a body diagonal of the cube	None	$\bar{3}$

† Dots mark intersection points of axes with the plane at $h=0$. In some cases the intersection points are obscured by symbols of symmetry elements with height $h \geq 0$; examples: $Fd\bar{3}$ (203), origin choice 2; $Pn\bar{3}n$ (222), origin choice 2; $Pm\bar{3}n$ (223); $Im\bar{3}m$ (229); $Ia\bar{3}d$ (230).

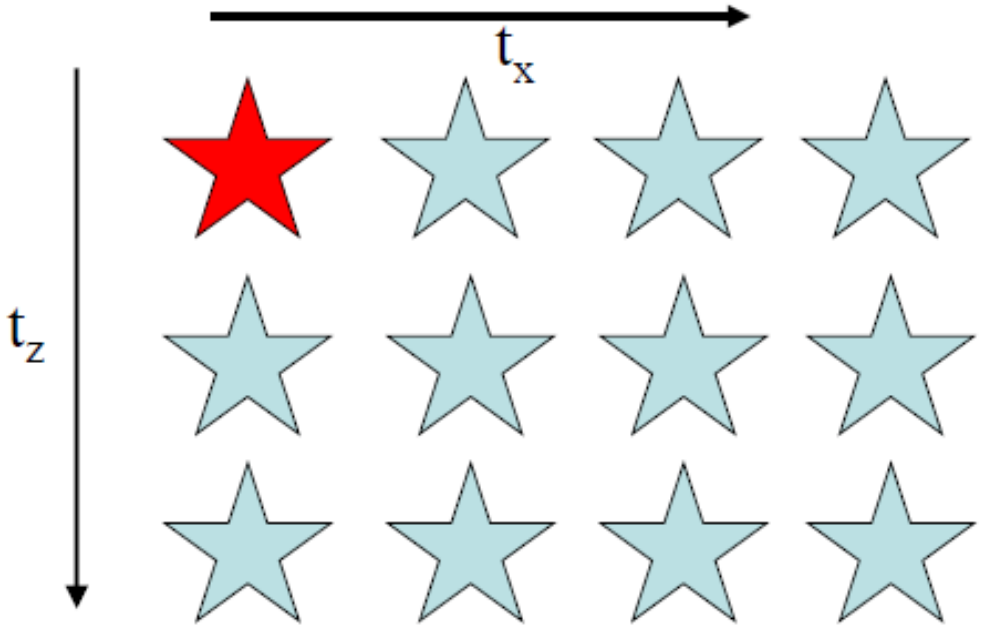
Simetría en los cristales

RESUMIENDO Y EJEMPLIFICANDO GRAFICAMENTE

- **Operaciones de simetría SIN TRASLACIÓN**
  - **REFLEXIÓN (espejo)**
  - **INVERSIÓN (centro de simetría)**
  - **ROTACIÓN**
  - **PLANO DE DESPLAZAMIENTO (en inglés glide)**

TRASLACIÓN

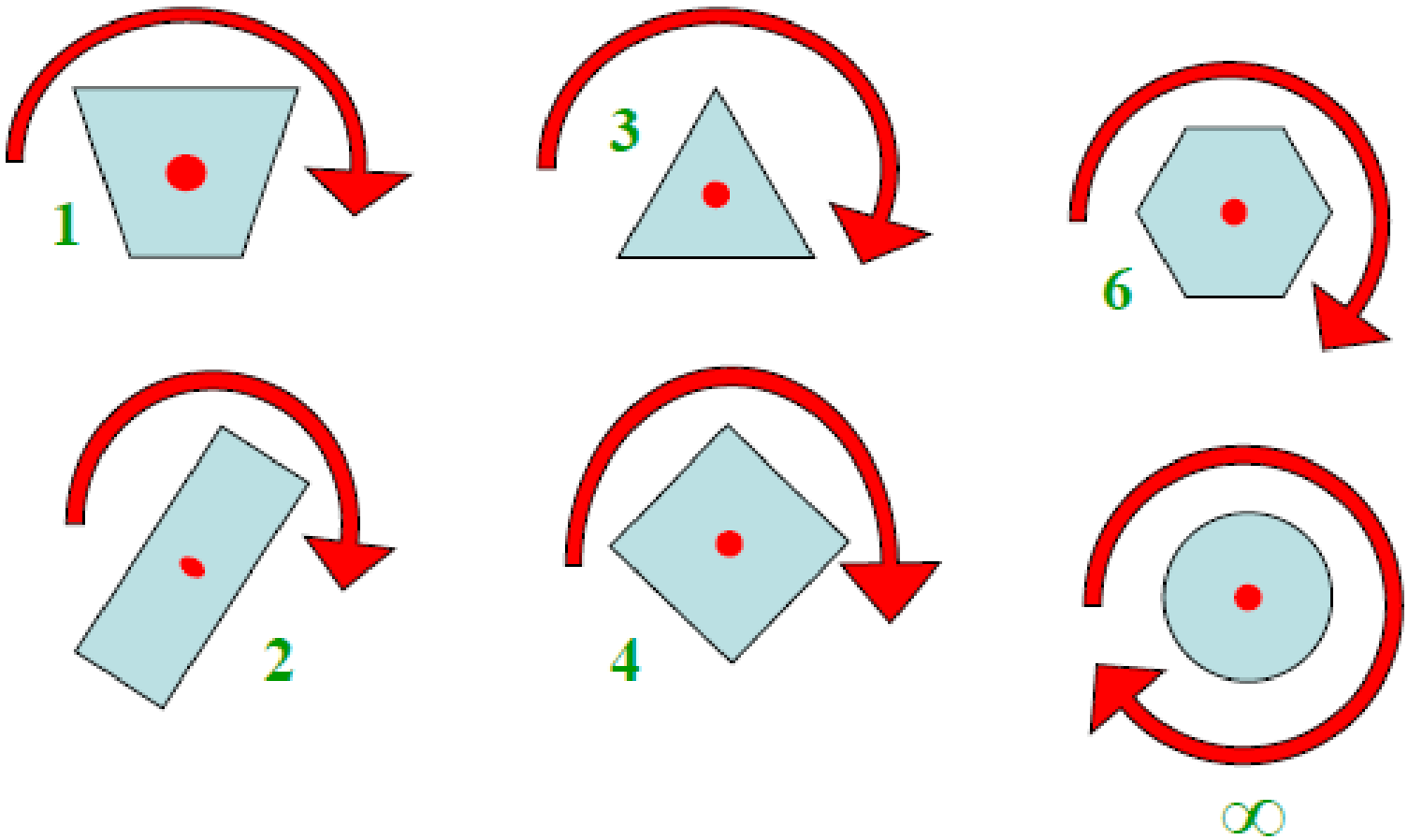
Operación que genera un patrón regular a intervalos idénticos. En 3D, la traslación se indica como x, y, z



Simetría en los cristales

RESUMIENDO Y EJEMPLIFICANDO GRAFICAMENTE

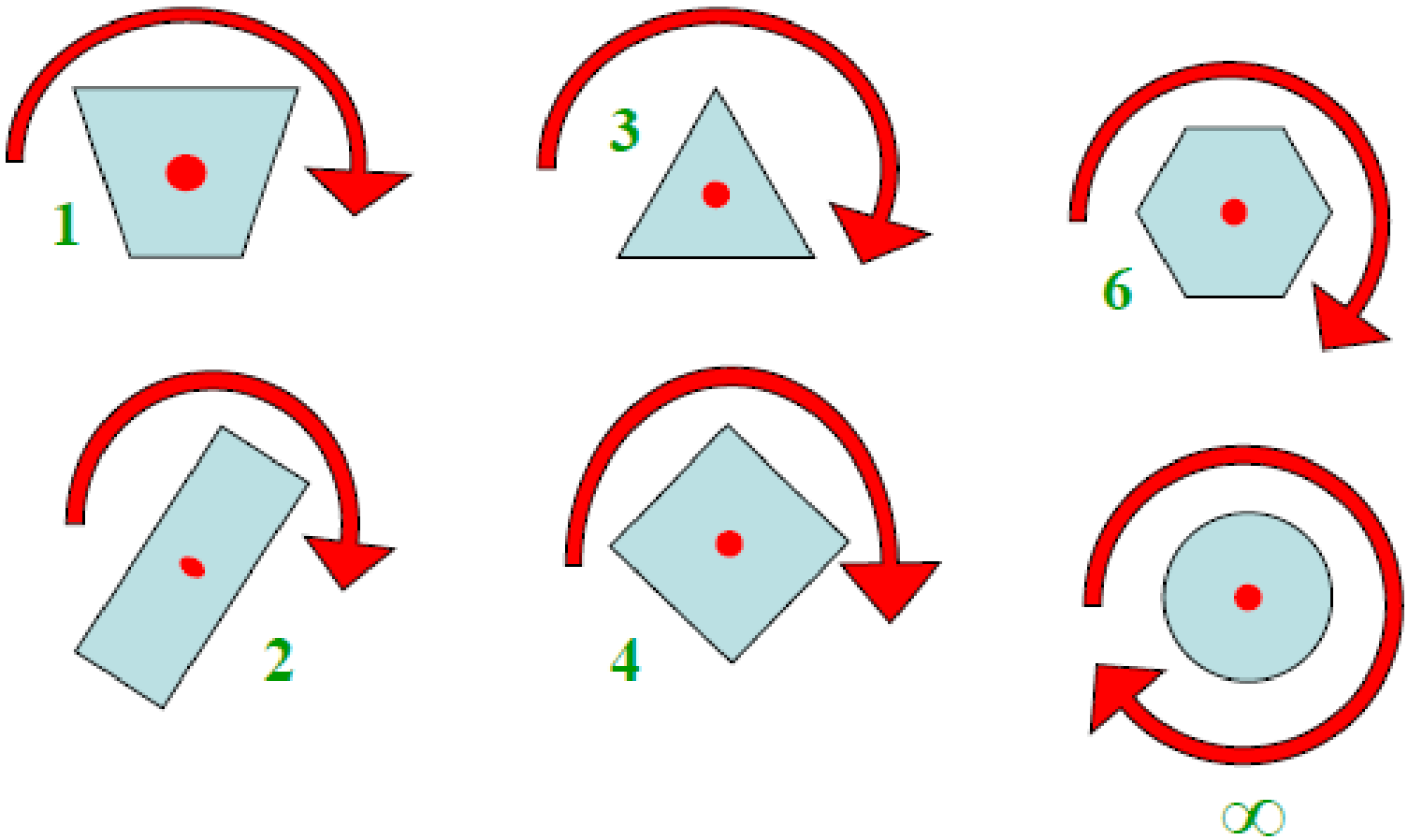
ROTACIÓN La simetría rotacional se expresa como un todo con el número n comprendido entre 1 y ∞. El n representa el número de veces que el motivo se repite en una rotación de 360 ° (2π).



Simetría en los cristales

RESUMIENDO Y EJEMPLIFICANDO GRAFICAMENTE

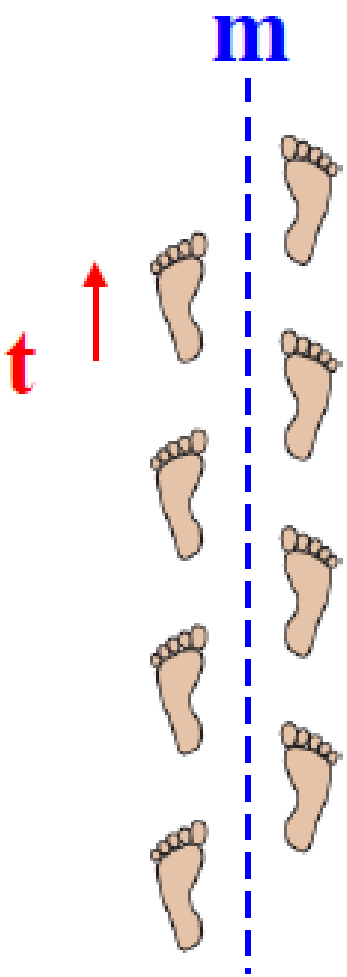
ROTACIÓN Si la rotación produce patrones donde **se conserva** el motivo original, ambos, el objeto generado por rotación y el original, son **congruentes**.



Simetría en los cristales

RESUMIENDO Y EJEMPLIFICANDO GRAFICAMENTE

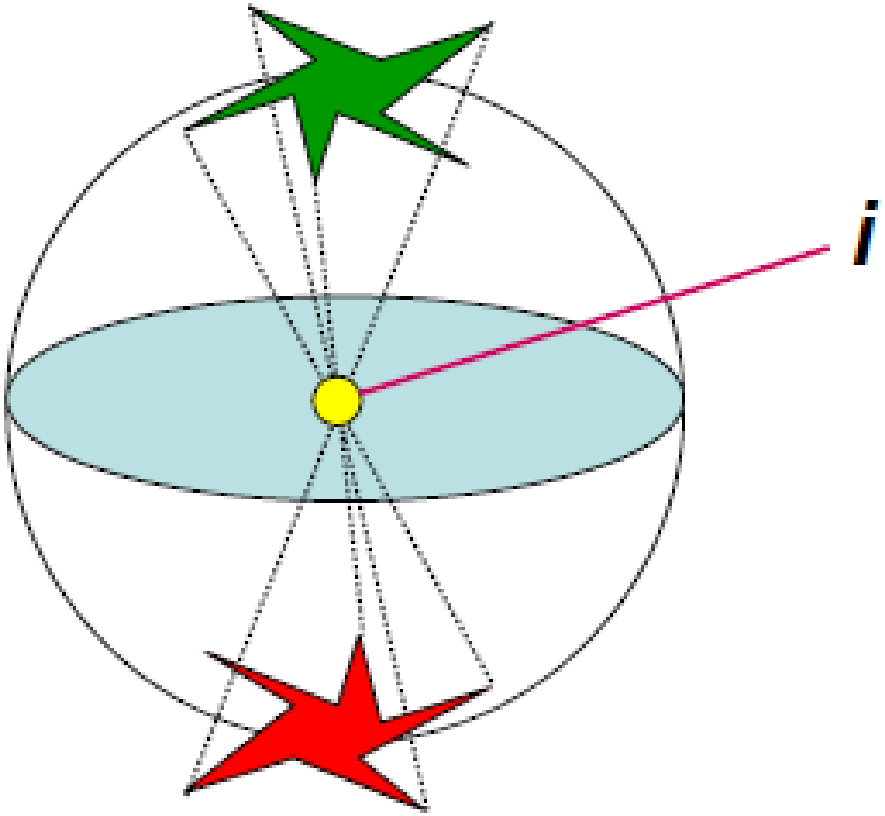
PLANO DE DESPLAZAMIENTO Es una operación de DOS pasos: **reflexión** seguida de **translación**.



Simetría en los cristales

RESUMIENDO Y EJEMPLIFICANDO GRAFICAMENTE

INVERSION La inversión produce un **objeto invertido** a través de un **centro de inversión (i)**.

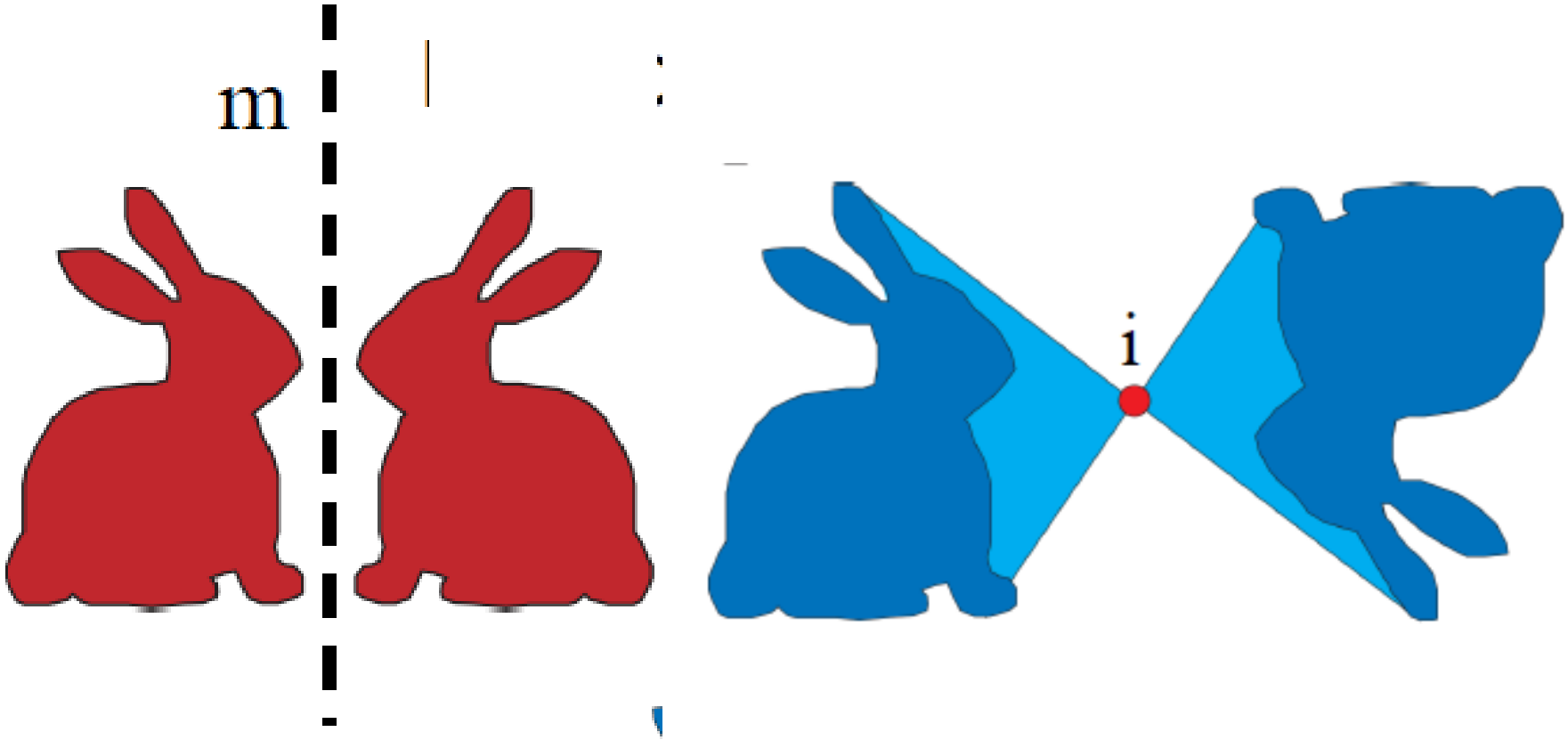


¿Esta operación es congruente o genera un par enantiomórfico?

Simetría en los cristales

RESUMIENDO Y EJEMPLIFICANDO GRAFICAMENTE

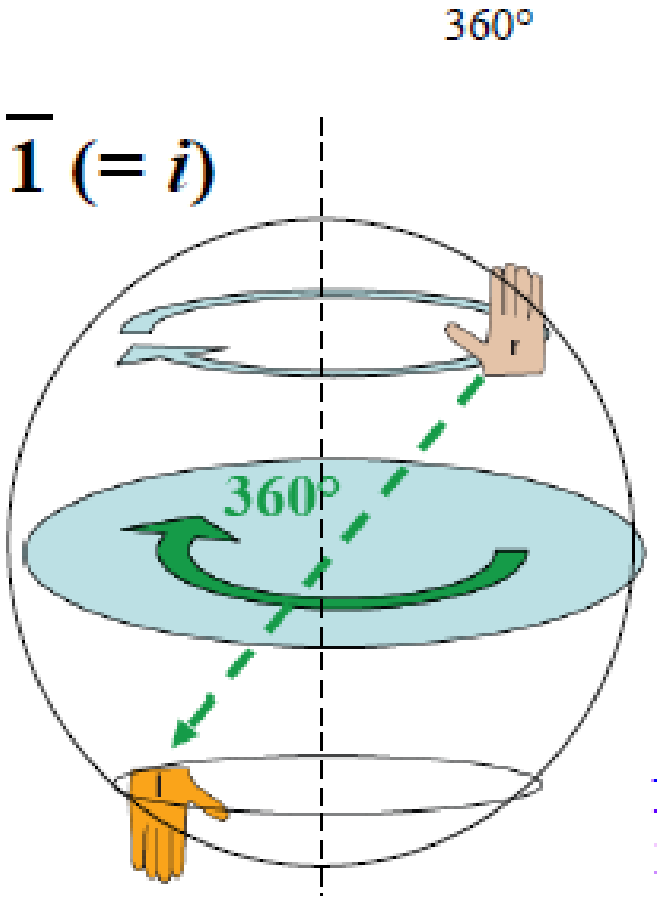
REFLEXIÓN vs. INVERSIÓN Ejemplo en 2D



Simetría en los cristales

RESUMIENDO Y EJEMPLIFICANDO GRAFICAMENTE

ROTOINVERSION. Ejemplo combinación de rotación e inversión.



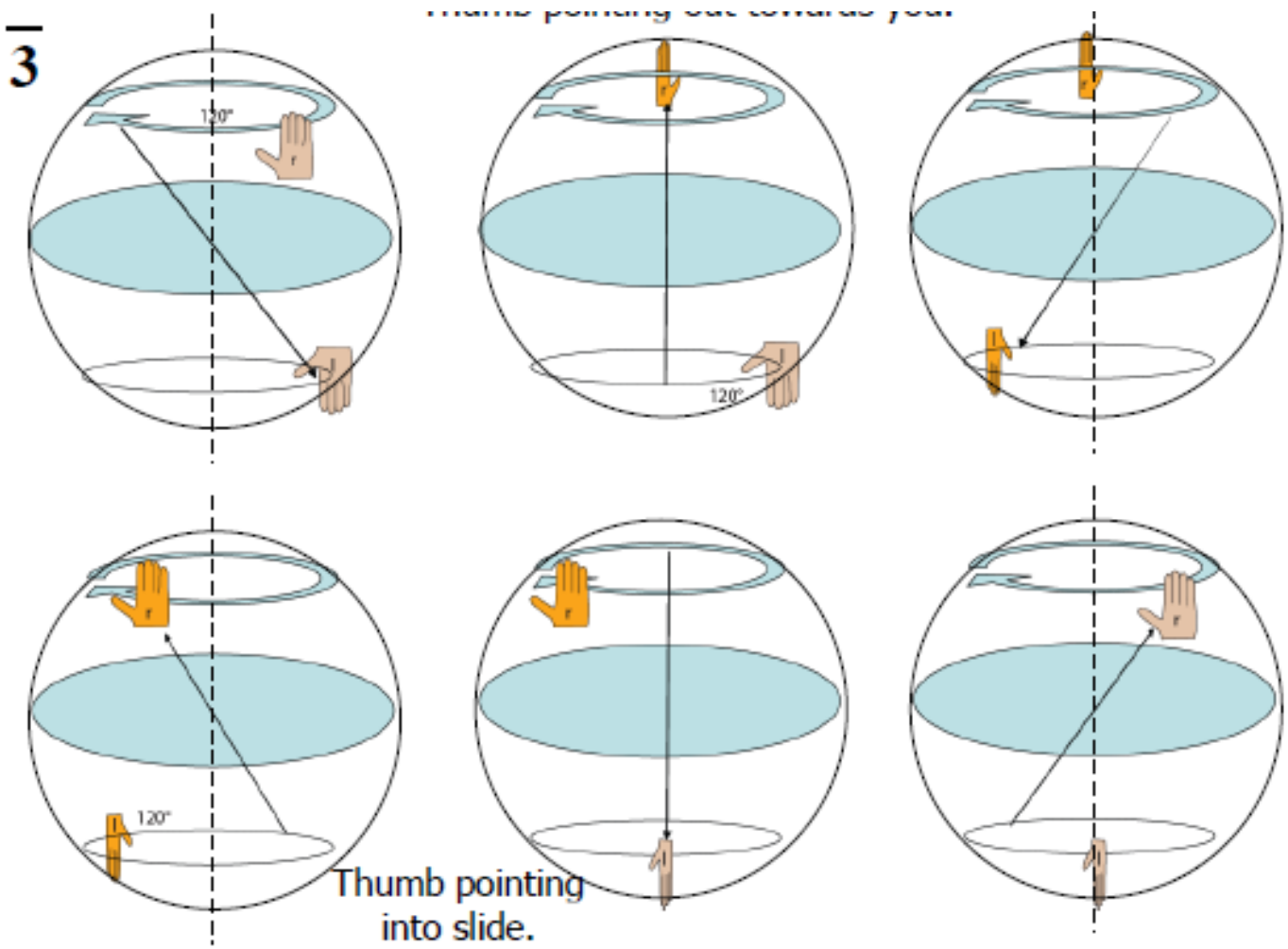
Notar que en 2D la **rotación** resulta en **pares congruentes**.

Pero en 3D la **rotoinversión** genera **pares enantiomorfos**

Simetría en los cristales

RESUMIENDO Y EJEMPLIFICANDO GRAFICAMENTE

ROTOINVERSION. Ejemplo combinación de rotación e inversión.

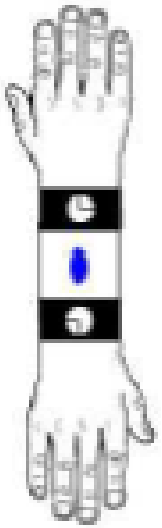


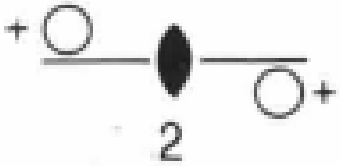
Elementos de Simetría

INCORPORANDO NOMENCLATURA

Eje de rotación ***2***

Eje a lo largo de z



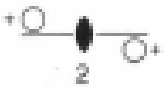


Operación:
(x, y, z) -> (-x, -y, z)

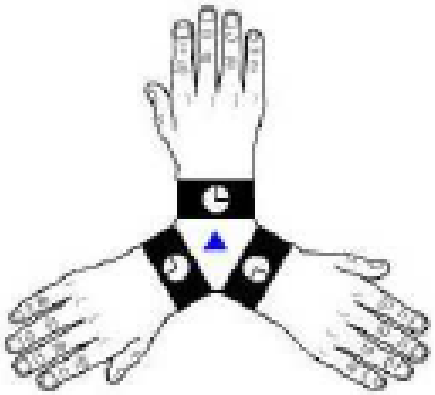
Elementos de Simetría

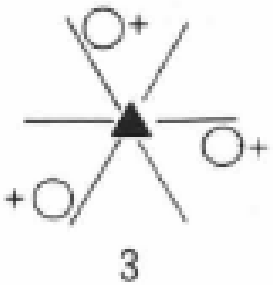
INCORPORANDO NOMENCLATURA

Eje de rotación ***3***



Eje a lo largo de z





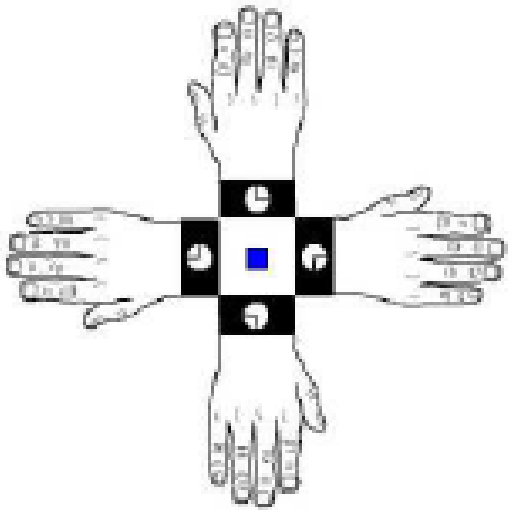
Operación:
(x, y, z)
(xcos120+ysen120, -xsen120+ycos120, z)
(xcos240+ysen240, -xsen240+ycos240, z)

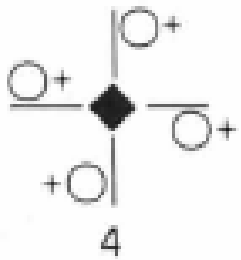
Elementos de Simetría

INCORPORANDO NOMENCLATURA

Eje de rotación ***4***

Eje a lo largo de z



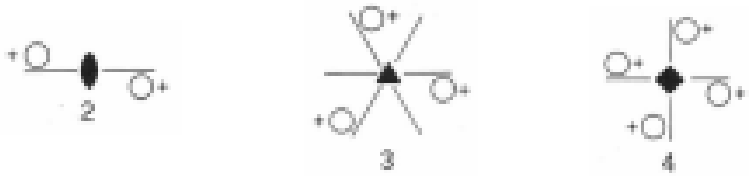


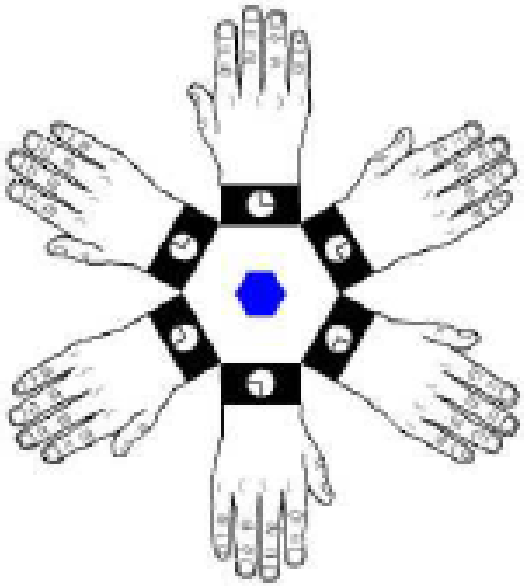
Operación:
(x, y, z) -> (-y, x, z)
(-x, -y, z)
(y, -x, z)

Elementos de Simetría

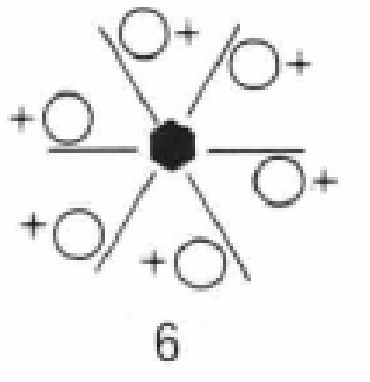
INCORPORANDO NOMENCLATURA

Eje de rotación *6*





Eje a lo largo de z



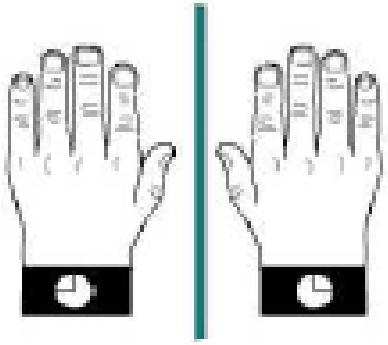
Operación:
Tarea para el hogar

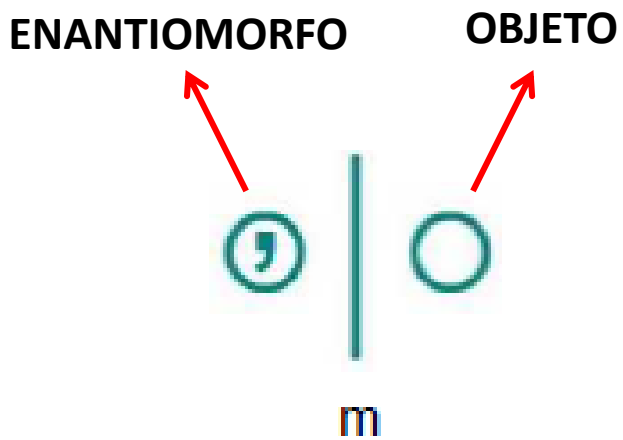
Elementos de Simetría

INCORPORANDO NOMENCLATURA

Plano de simetría *m*

Plano perpendicular al eje "x"





(x, y, z) -> (-x, y, z)

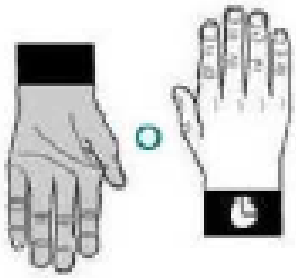
Elemento de simetría impropio

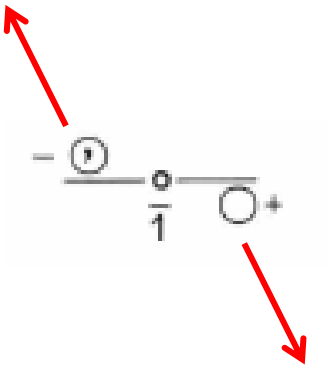
Elementos de Simetría

INCORPORANDO NOMENCLATURA

Centro de inversión $\bar{1}$

ENANTIOMORFO





(x, y, z) -> (-x, -y, -z)

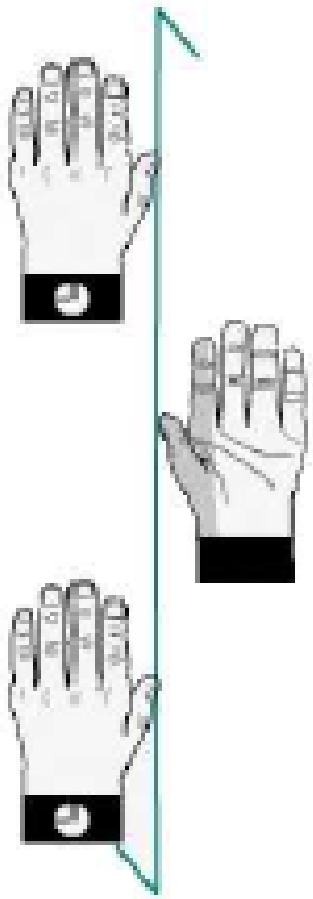
OBJETO

Elemento de simetría impropio

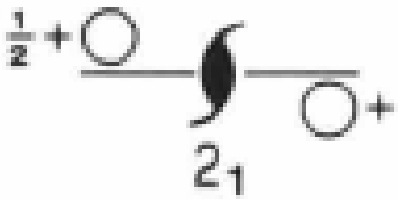
Los ejes de inversión se representan como “n barra” o “menos n”. Y representan el producto de la rotación en 2π/n al rededor del eje por la inversión a un punto sobre el eje

Elementos de Simetría

INCORPORANDO NOMENCLATURA



Eje de rototraslación 2_1

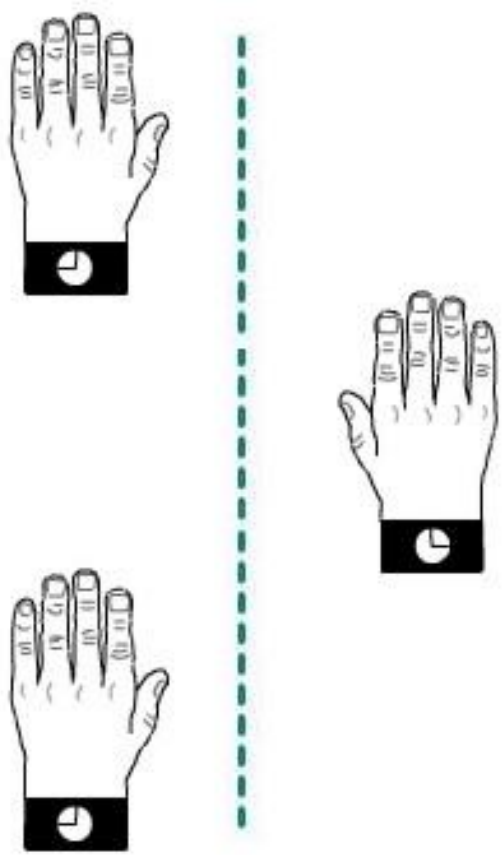


Operación:
x, y, z -> -x, y+1/2, -z

Elementos de Simetría

INCORPORANDO NOMENCLATURA

Plano de desplazamiento



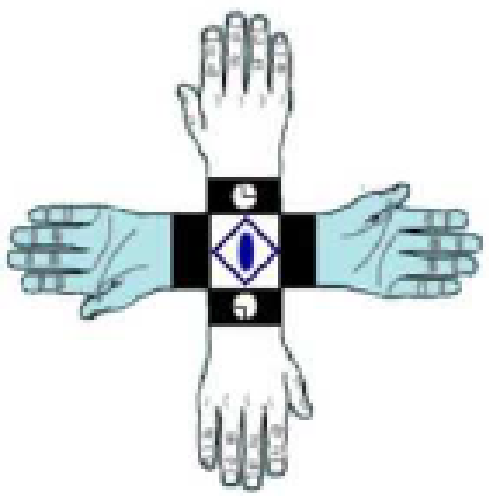
Herman-Mauguin Símbolo	Eje ⊥ al plano con deslizamiento	Vector Desplazamiento
a	b or c	a/2
b	a or c	b/2
c	a or b	c/2
n*	a b c	b/2+c/2 a/2+c/2 a/2+b/2
d**	a b c	b/4+c/4 a/4+c/4 a/4+b/4

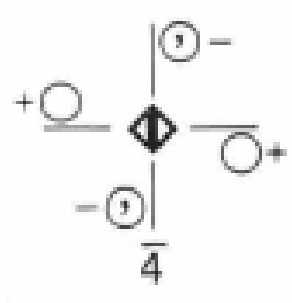
Elementos de Simetría

INCORPORANDO NOMENCLATURA

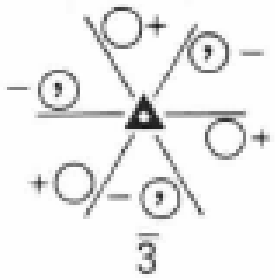
Eje de roto-inversión

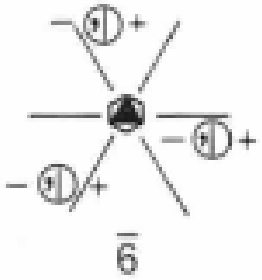
Eje a lo largo de z





Operación:
(x, y, z) -> (y, -x, -z)
(-x, -y, z)
(-y, x, -z)





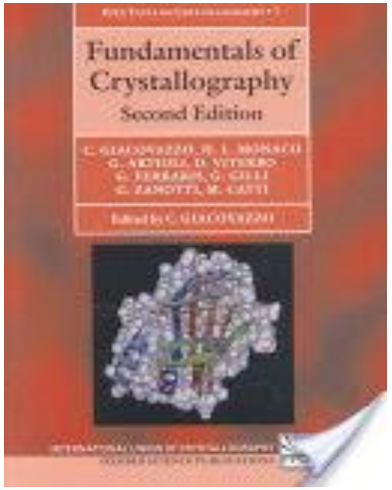
Elementos de Simetría

OPERACIONES DE SIMETRIA

- **OPERACIONES DE SIMETRÍA PROPIAS**: son aquellas que relacionan objetos referidos a **congruencias directas** (ej: ejes propios de simetría)

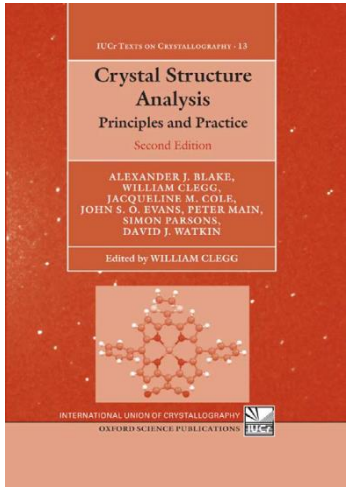
- **OPERACIONES DE SIMETRÍA IMPROPIAS**: son aquellas que relacionan objetos referidos a **congruencias opuestas** (ej: ejes impropios de simetría)

Referencias



Fundamentals of Crystallography.
IUCr Book Series
Edited by Carmelo Giacovazzo

Crystal Structure Analysis
Principles and Practice
IUCr Book Series
Edited by William Clegg



Material web

http://www.crystallographiccourseware.com/SpaceGroupSymmetry/ThreeDSymmetryElements.html

http://www.fempatrimoni.cat/www-crista/CASTELLA/index_es.htm#

http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/misc/symbols.htm

http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_1-en.html

http://www.iucr.org/resources/symmetry-font