

Geología de Grado en Química. Prácticas. 8. Estructuras

**José Manuel Astilleros García-Monge. Sol López-Andrés.
Cristóbal Viedma Molero. Elena Vindel Catena.**

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense.
c/ José Antonio Novais nº 2. 28040 Madrid.

jmastill@geo.ucm.es antares@geo.ucm.es viedma@geo.ucm.es evindel@geo.ucm.es

Resumen: La distribución de los átomos en el cristal define la **estructura cristalina** de un material. Conocer dicha estructura, es fundamental pues nos informa no sólo sobre la localización de todos los átomos, si no sobre la simetría de la estructura, las posiciones de enlace y el contenido químico de la celda unidad. Además, todas las propiedades fisicoquímicas de un material cristalino y su variación a lo largo de las distintas direcciones dependen en gran medida de la localización concreta de los átomos en la estructura del cristal. Para conocer la estructura cristalina de un material es imprescindible visualizarla de algún modo sencillo mediante su **proyección bidimensional**.

Palabras clave: Proyección de la estructura cristalina. Posiciones equivalentes.

INTRODUCCIÓN

En la Práctica nº 7 (Simetría IV) realizamos una serie de ejercicios sobre localización de elementos de simetría a partir de la distribución de las posiciones generales correspondientes a alguno de los 230 grupos espaciales tridimensionales. También vimos cómo es posible reconstruir la distribución de dichas posiciones generales una vez conocida la disposición de los elementos de simetría que sobre ellos operan.

En el cristal real, los átomos iones o moléculas que lo conforman aparecen localizados en posiciones muy concretas, sean estas generales o especiales. Esta distribución de los átomos en el cristal va a definir la **estructura cristalina**. Conocer la estructura de los materiales cristalinos resulta fundamental pues nos informa no sólo sobre la localización de todos los átomos y, por tanto, de la simetría de que posee la estructura, sino también sobre las posiciones de enlace y el contenido químico de la celda unidad. Además, todas las propiedades fisicoquímicas de un material cristalino como son su dureza, birrefringencia, exfoliación, conductividad eléctrica y térmica, etc. y su variación de las mismas a lo largo de las distintas direcciones (anisotropía)

dependen en gran medida de la localización concreta de los átomos en la estructura del cristal.

Para conocer la estructura cristalina de un material es imprescindible visualizarla de algún modo sencillo, pues la información sobre las estructuras cristalinas viene descrita frecuentemente mediante el empleo de coordenadas fraccionarias y símbolos cristalográficos a veces de difícil visualización en tres dimensiones. Mediante la [proyección de las estructuras](#) conseguiremos traducir esta información a un modelo visual bidimensional. Una forma corriente para describir una estructura cristalina determinada es el empleo de coordenadas (x, y, z) . Así, la posición de cada átomo en la celda puede definirse mediante la asignación de estas tres coordenadas cuyos valores corresponden a una fracción (comprendidos entre 0 y 1) de las aristas a , b y c de la celda. Mientras que este sistema resulta muy eficaz a la hora de proyectar estructuras sencillas y con pocos átomos, para estructuras con un gran número de átomos en su celda, enumerar las coordenadas de cada uno de sus átomos resultaría un proceso tedioso y poco eficaz. Para estos casos, lo más apropiado es el empleo de las [Tablas Internacionales de Cristalografía](#) (Vol. A), en donde para cada Grupo Espacial se indican todas las posiciones en donde teóricamente pueden localizarse los átomos de cualquier estructura cristalina. Ello permite no sólo sistematizar la información sino simplificar en gran medida la descripción de una estructura cristalina.

Por ejemplo, si en la descripción de una estructura determinada, se informa que pertenece al grupo espacial $F4_132$ (Fig. 1) y que los átomos A de dicha estructura ocupan las posiciones h siendo $x = 0,22$, $y = 0,17$ y $z = 0,19$, en realidad nos están dando las coordenadas de 192 átomos. La aplicación sobre los valores de x , y , z del signo + o -, la suma o resta de fracciones y otras características que están recogidas en la ficha del Grupo Espacial $F4_132$ en las Tablas Internacionales de Cristalografía, nos facilitará todas las posiciones de forma mucho más eficaz que enumerar una tras otra las coordenadas de los 192 átomos. El empleo de las Tablas Internacionales de Cristalografía aporta, además, información adicional sobre dicha estructura como por ejemplo sobre su simetría, sobre la relación entre cada uno de sus átomos y los elementos de simetría de la estructura, así como información para trabajar con rayos X y otras cuestiones.

En los distintos ejercicios de esta práctica los alumnos deberán proyectar determinadas estructuras cristalinas sobre papel milimetrado. En los primeros ejercicios las coordenadas atómicas aparecerán enumeradas unas tras otras, mientras que en los siguientes ejercicios el alumno deberá hacer uso de las Tablas Internacionales de Cristalografía (Vol. A) o del Programa WYCKPOS para generar las posiciones de Wyckoff necesarias para realizar la proyección.

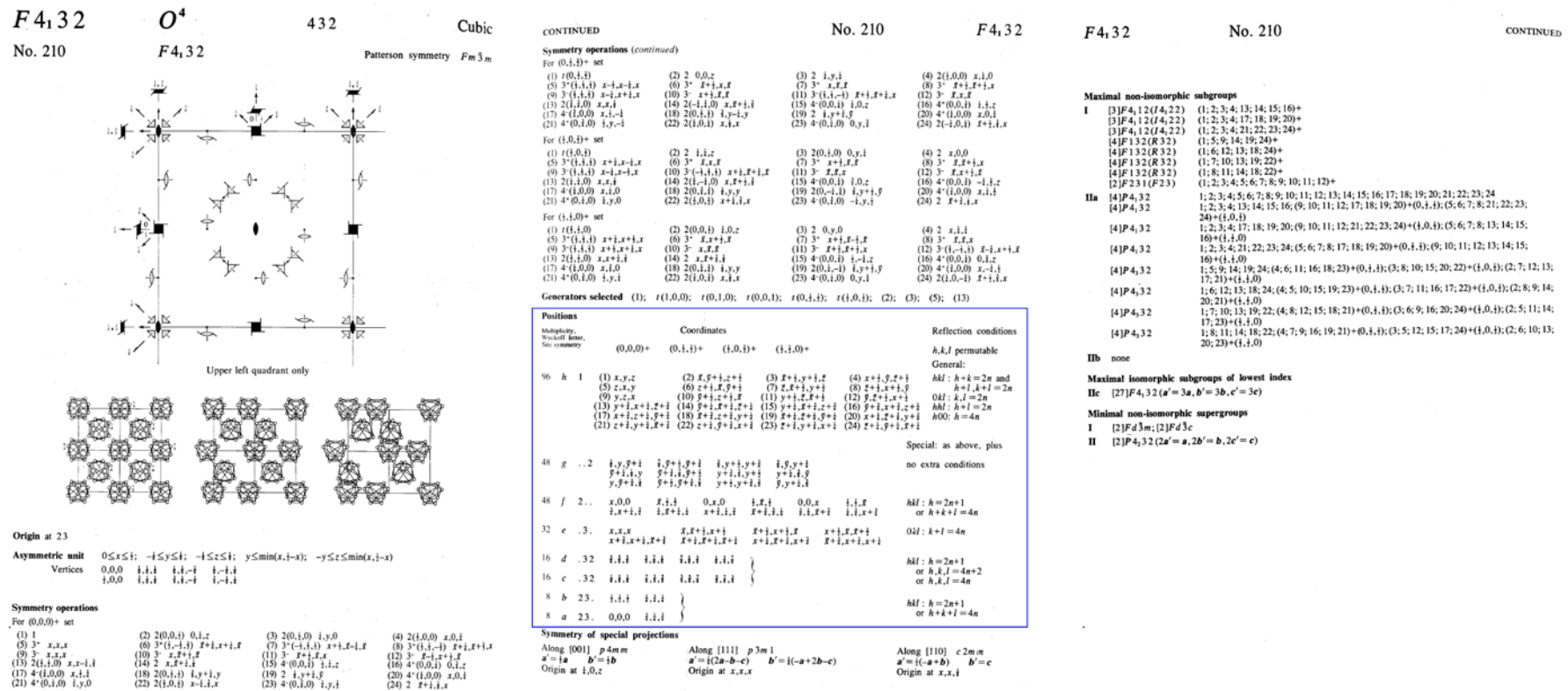
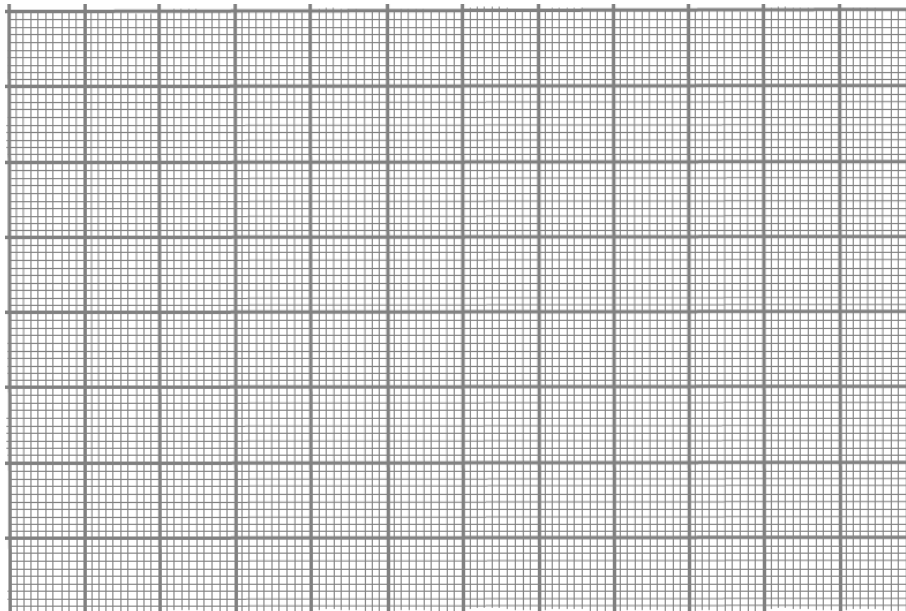


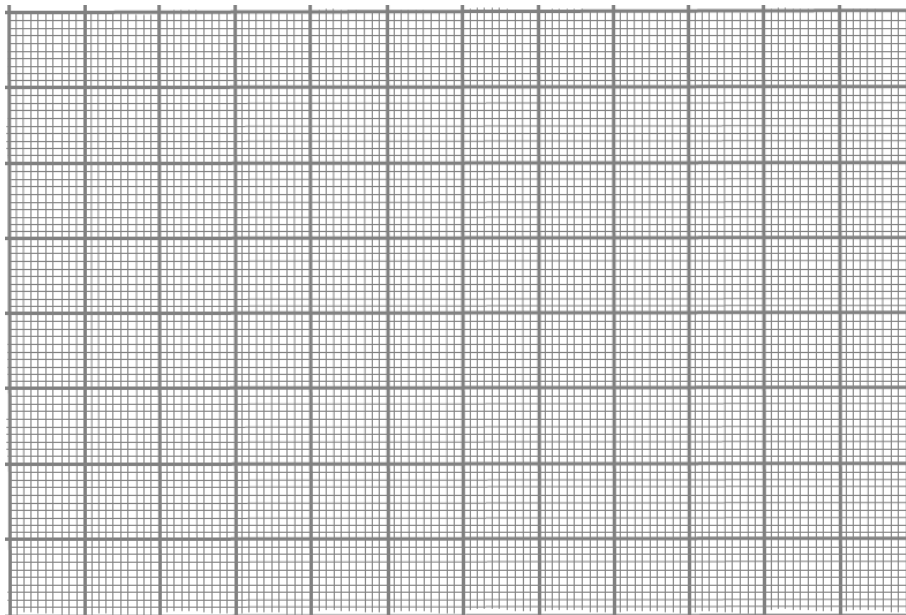
Figura 1. Reproducción parcial de las páginas correspondientes al grupo espacial F4₃₂ de las Tablas Internacionales de la Cristalografía, vol. A. En el recuadro azul están señaladas las Posiciones de Wyckoff para este grupo.

PROBLEMAS

1. El ReO_3 posee estructura cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$, nº 221), con $a = 3,748$ Å. Los átomos de Re ocupan las posiciones 0,0,0 mientras que los átomos de O ocupan las posiciones $\frac{1}{2},0,0$; $0,\frac{1}{2},0$ y $0,0,\frac{1}{2}$.
 - a. Proyecta la estructura del ReO_3 sobre el plano (001) y deduce las posiciones equivalentes.
 - b. Localiza y proyecta al menos dos elementos de simetría paralelos a la dirección de (001).
 - c. Calcula cuántos átomos de Re y O hay en una celda unidad.



2. La cooperita (PtS) posee estructura tetragonal (grupo espacial $P4_2/mmc$, nº 131), con $a = 3,48 \text{ \AA}$ y $c = 6,11 \text{ \AA}$. Los átomos de Pt ocupan las posiciones $0, \frac{1}{2}, 0$ y $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$, mientras que los átomos de S ocupan las posiciones $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$.
- a. Proyecta la estructura del PtS sobre los planos plano (001) y deduce las posiciones equivalentes.
- b. Localiza y proyecta al menos dos elementos de simetría paralelos a la dirección (001).
- c. Calcula cuántos átomos de Pt y S hay en una celda unidad.

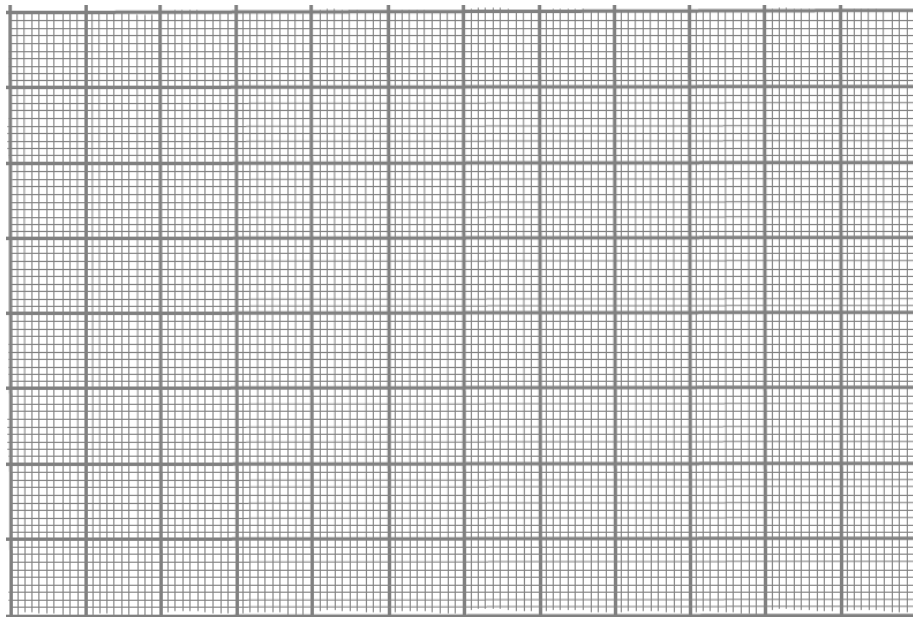


3. El CsCl posee estructura cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$, nº 221), con $a = 4,110 \text{ \AA}$. Los átomos de Cs ocupan las posiciones especiales $1 a m\bar{3}m$ y los átomos de Cl las posiciones, también especiales $1 b m\bar{3}m$.

Con ayuda de las tablas internacionales de la Cristalografía:

- Proyecta la estructura del CsCl sobre el plano (001) y deduce las posiciones equivalentes.
- Localiza y proyecta al menos dos elementos de simetría paralelos a la dirección de (001).
- ¿Cuántos átomos de Cs y Cl hay en una celda unidad?

$Pm\bar{3}m$ No. 221	O_h $P4/m\bar{3}2/m$	$m\bar{3}m$	Cubic	CONTINUED	No. 221	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	No. 221	CONTINUED																		
Generators selected (1): (4,0,0), (0,0,4), (0,0,0); (2): (0, 0); (5): (11), (25)				Reflection conditions		Maximal non-homomorphic subgroups																					
Positions				K, L, J permissible		I (1) $Pm\bar{3}m$ (2) $P4/m\bar{3}2/m$ (3) $P4/m\bar{3}m$ (4) $Pm\bar{3}m$ (5) $Pm\bar{3}m$ (6) $Pm\bar{3}m$ (7) $Pm\bar{3}m$ (8) $Pm\bar{3}m$ (9) $Pm\bar{3}m$ (10) $Pm\bar{3}m$ (11) $Pm\bar{3}m$ (12) $Pm\bar{3}m$ (13) $Pm\bar{3}m$ (14) $Pm\bar{3}m$ (15) $Pm\bar{3}m$ (16) $Pm\bar{3}m$ (17) $Pm\bar{3}m$ (18) $Pm\bar{3}m$ (19) $Pm\bar{3}m$ (20) $Pm\bar{3}m$ (21) $Pm\bar{3}m$ (22) $Pm\bar{3}m$ (23) $Pm\bar{3}m$ (24) $Pm\bar{3}m$ (25) $Pm\bar{3}m$ (26) $Pm\bar{3}m$ (27) $Pm\bar{3}m$ (28) $Pm\bar{3}m$ (29) $Pm\bar{3}m$ (30) $Pm\bar{3}m$ (31) $Pm\bar{3}m$ (32) $Pm\bar{3}m$ (33) $Pm\bar{3}m$ (34) $Pm\bar{3}m$ (35) $Pm\bar{3}m$ (36) $Pm\bar{3}m$ (37) $Pm\bar{3}m$ (38) $Pm\bar{3}m$ (39) $Pm\bar{3}m$ (40) $Pm\bar{3}m$ (41) $Pm\bar{3}m$ (42) $Pm\bar{3}m$ (43) $Pm\bar{3}m$ (44) $Pm\bar{3}m$ (45) $Pm\bar{3}m$ (46) $Pm\bar{3}m$ (47) $Pm\bar{3}m$ (48)				General		II (1) $Pm\bar{3}m$ (2) $P4/m\bar{3}2/m$ (3) $P4/m\bar{3}m$ (4) $Pm\bar{3}m$ (5) $Pm\bar{3}m$ (6) $Pm\bar{3}m$ (7) $Pm\bar{3}m$ (8) $Pm\bar{3}m$ (9) $Pm\bar{3}m$ (10) $Pm\bar{3}m$ (11) $Pm\bar{3}m$ (12) $Pm\bar{3}m$ (13) $Pm\bar{3}m$ (14) $Pm\bar{3}m$ (15) $Pm\bar{3}m$ (16) $Pm\bar{3}m$ (17) $Pm\bar{3}m$ (18) $Pm\bar{3}m$ (19) $Pm\bar{3}m$ (20) $Pm\bar{3}m$ (21) $Pm\bar{3}m$ (22) $Pm\bar{3}m$ (23) $Pm\bar{3}m$ (24) $Pm\bar{3}m$ (25) $Pm\bar{3}m$ (26) $Pm\bar{3}m$ (27) $Pm\bar{3}m$ (28) $Pm\bar{3}m$ (29) $Pm\bar{3}m$ (30) $Pm\bar{3}m$ (31) $Pm\bar{3}m$ (32) $Pm\bar{3}m$ (33) $Pm\bar{3}m$ (34) $Pm\bar{3}m$ (35) $Pm\bar{3}m$ (36) $Pm\bar{3}m$ (37) $Pm\bar{3}m$ (38) $Pm\bar{3}m$ (39) $Pm\bar{3}m$ (40) $Pm\bar{3}m$ (41) $Pm\bar{3}m$ (42) $Pm\bar{3}m$ (43) $Pm\bar{3}m$ (44) $Pm\bar{3}m$ (45) $Pm\bar{3}m$ (46) $Pm\bar{3}m$ (47) $Pm\bar{3}m$ (48)				Special		III (1) $Pm\bar{3}m$ (2) $P4/m\bar{3}2/m$ (3) $P4/m\bar{3}m$ (4) $Pm\bar{3}m$ (5) $Pm\bar{3}m$ (6) $Pm\bar{3}m$ (7) $Pm\bar{3}m$ (8) $Pm\bar{3}m$ (9) $Pm\bar{3}m$ (10) $Pm\bar{3}m$ (11) $Pm\bar{3}m$ (12) $Pm\bar{3}m$ (13) $Pm\bar{3}m$ (14) $Pm\bar{3}m$ (15) $Pm\bar{3}m$ (16) $Pm\bar{3}m$ (17) $Pm\bar{3}m$ (18) $Pm\bar{3}m$ (19) $Pm\bar{3}m$ (20) $Pm\bar{3}m$ (21) $Pm\bar{3}m$ (22) $Pm\bar{3}m$ (23) $Pm\bar{3}m$ (24) $Pm\bar{3}m$ (25) $Pm\bar{3}m$ (26) $Pm\bar{3}m$ (27) $Pm\bar{3}m$ (28) $Pm\bar{3}m$ (29) $Pm\bar{3}m$ (30) $Pm\bar{3}m$ (31) $Pm\bar{3}m$ (32) $Pm\bar{3}m$ (33) $Pm\bar{3}m$ (34) $Pm\bar{3}m$ (35) $Pm\bar{3}m$ (36) $Pm\bar{3}m$ (37) $Pm\bar{3}m$ (38) $Pm\bar{3}m$ (39) $Pm\bar{3}m$ (40) $Pm\bar{3}m$ (41) $Pm\bar{3}m$ (42) $Pm\bar{3}m$ (43) $Pm\bar{3}m$ (44) $Pm\bar{3}m$ (45) $Pm\bar{3}m$ (46) $Pm\bar{3}m$ (47) $Pm\bar{3}m$ (48)				Symmetry operations		IV (1) $Pm\bar{3}m$ (2) $P4/m\bar{3}2/m$ (3) $P4/m\bar{3}m$ (4) $Pm\bar{3}m$ (5) $Pm\bar{3}m$ (6) $Pm\bar{3}m$ (7) $Pm\bar{3}m$ (8) $Pm\bar{3}m$ (9) $Pm\bar{3}m$ (10) $Pm\bar{3}m$ (11) $Pm\bar{3}m$ (12) $Pm\bar{3}m$ (13) $Pm\bar{3}m$ (14) $Pm\bar{3}m$ (15) $Pm\bar{3}m$ (16) $Pm\bar{3}m$ (17) $Pm\bar{3}m$ (18) $Pm\bar{3}m$ (19) $Pm\bar{3}m$ (20) $Pm\bar{3}m$ (21) $Pm\bar{3}m$ (22) $Pm\bar{3}m$ (23) $Pm\bar{3}m$ (24) $Pm\bar{3}m$ (25) $Pm\bar{3}m$ (26) $Pm\bar{3}m$ (27) $Pm\bar{3}m$ (28) $Pm\bar{3}m$ (29) $Pm\bar{3}m$ (30) $Pm\bar{3}m$ (31) $Pm\bar{3}m$ (32) $Pm\bar{3}m$ (33) $Pm\bar{3}m$ (34) $Pm\bar{3}m$ (35) $Pm\bar{3}m$ (36) $Pm\bar{3}m$ (37) $Pm\bar{3}m$ (38) $Pm\bar{3}m$ (39) $Pm\bar{3}m$ (40) $Pm\bar{3}m$ (41) $Pm\bar{3}m$ (42) $Pm\bar{3}m$ (43) $Pm\bar{3}m$ (44) $Pm\bar{3}m$ (45) $Pm\bar{3}m$ (46) $Pm\bar{3}m$ (47) $Pm\bar{3}m$ (48)			
				Along (111) $P4/m\bar{3}m$ $a^* = b^* = c^*$ Origin at $0,0,0$		Along (111) $P4/m\bar{3}m$ $a^* = b^* = c^*$ Origin at $1/2, 1/2, 0$																					



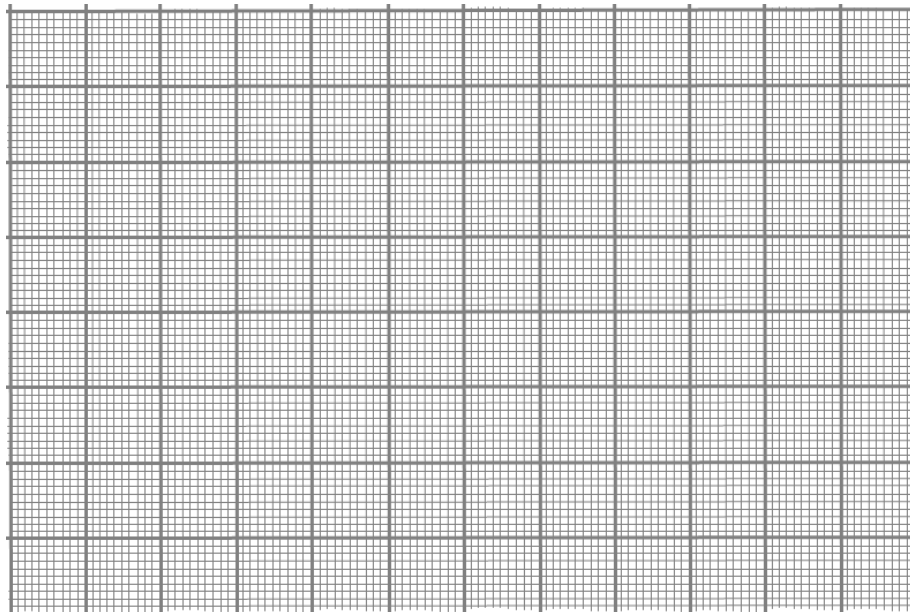
4. Los compuestos de tipo perovskita, ABO_3 pueden considerarse derivados de la estructura tipo ReO_3 . Podemos describir la estructura de la perovskita $CaTiO_3$ como idealmente cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$, nº 221). Los átomos de Ti ocupan las posiciones especiales $1a$ $m\bar{3}m$, los átomos de Ca, las posiciones $1b$ $m\bar{3}m$. Finalmente, los átomos de O ocupan las posiciones, también especiales $3d$ $4/mmm$.

Con ayuda de las tablas internacionales de la Cristalografía:

a) Proyecta la estructura del $CaTiO_3$ sobre el plano (001) y deduce las posiciones equivalentes.

b) Localiza y proyecta al menos dos elementos de simetría paralelos a la dirección de (001).

c) ¿Cuántos átomos de Ca, O y Ti hay en una celda unidad?



5. El Cromo, Cr, posee estructura cúbica (grupo espacial $I m \bar{3} m$, nº 229), con $a = 2,880 \text{ \AA}$. Los átomos de Cr ocupan las posiciones especiales $2 a m \bar{3} m$. Esta información describe completamente la estructura.

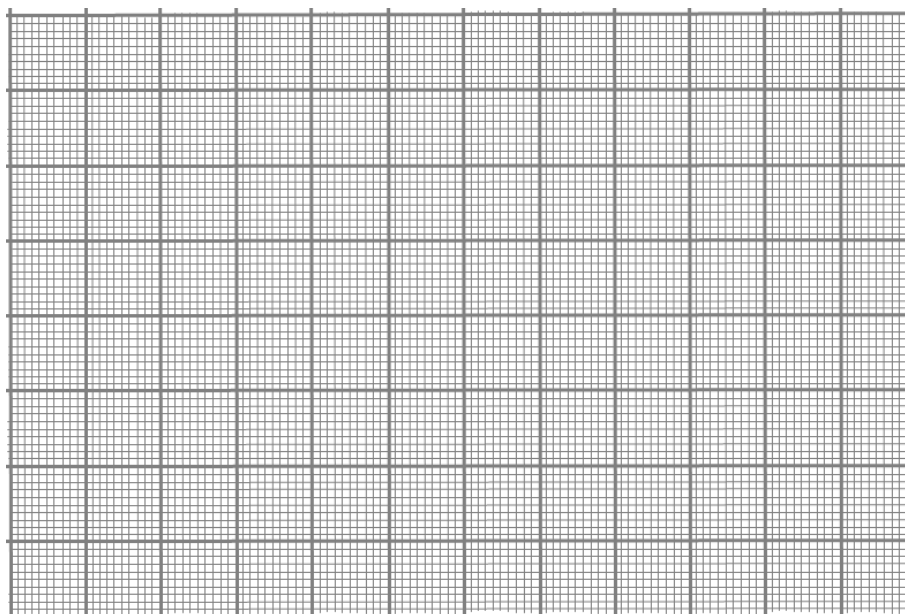
Con ayuda de la tabla de posiciones equivalentes (ver extracto abajo), proyecta la estructura del Cr sobre el plano (001) y deduce las posiciones equivalentes.

Localiza y proyecta al menos dos elementos de simetría paralelos a la dirección de (001).

¿Cuántos átomos de Cr hay en una celda unidad?

Posiciones de Wykoff del grupo espacial $I m \bar{3} m$

Multiplicidad	Letra de Wykoff	Localización de los elementos de simetría	Coordenadas
			$(0,0,0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$
2	a	$m \bar{3} m$	0, 0, 0



6. El MgO posee estructura cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$, nº 225), con $a = 4,212$ Å. Los átomos de O ocupan las posiciones especiales $4 a m\bar{3}m$ y los átomos de Mg las posiciones, también especiales $4 b m\bar{3}m$.

Con ayuda de la tabla de posiciones equivalentes (ver extracto abajo), proyecta la estructura del MgO sobre el plano (001) y deduce las posiciones equivalentes.

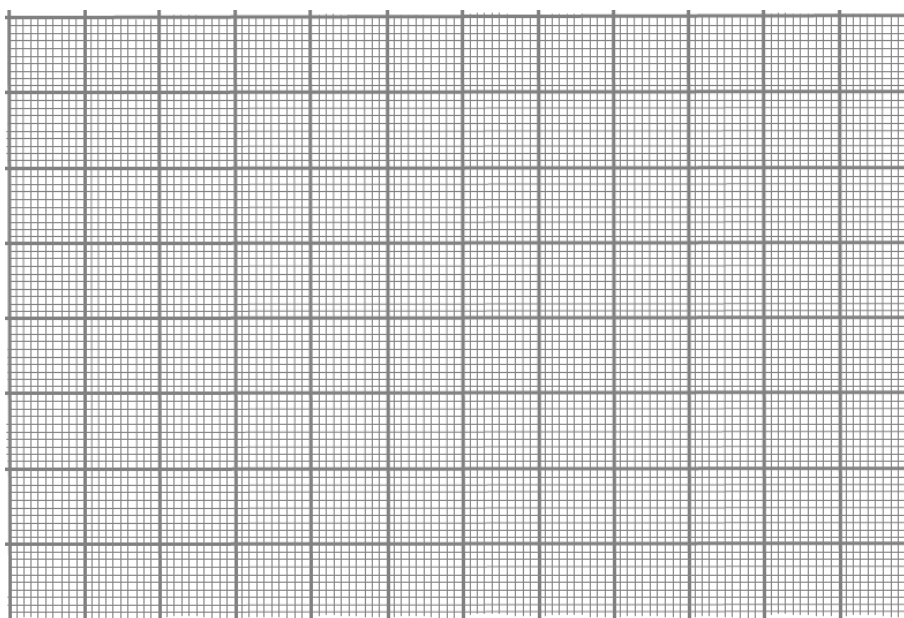
Localiza y proyecta al menos dos elementos de simetría paralelos a la dirección de (001).

¿Cuántos átomos de O y Mg hay en una celda unidad?

¿Cuáles son las diferencias principales entre la estructura del MgO y la del ReO_3 ?

Posiciones de Wykoff del grupo espacial $Fm\bar{3}m$

Multiplicidad	Letra de Wykoff	Localización de los elementos de simetría	Coordenadas
			$(0,0,0)+ (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})+ (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})+ (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
4	b	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
4	a	$m\bar{3}m$	0, 0, 0

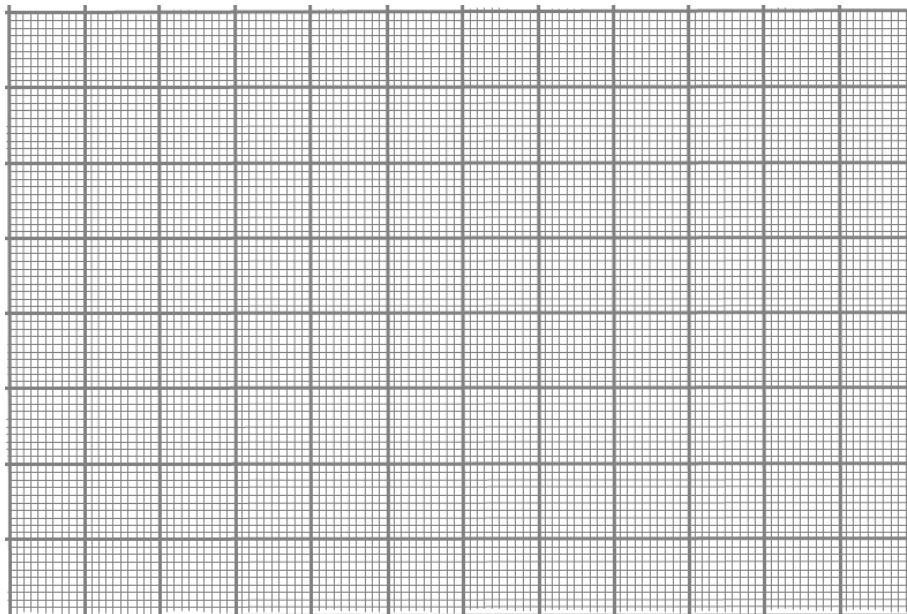


7. El Rutilo (TiO_2) cristaliza en el grupo espacial $P4_2/mnm$ (nº 136) y posee los siguientes parámetros de red: $a = 4,59 \text{ \AA}$ y $c = 2,96 \text{ \AA}$. En la estructura del rutilo, los átomos de Ti ocupan las posiciones especiales $2 a m.m$, mientras que los átomos de O las posiciones $4f m.2m.$, siendo $x = 0.3$.

Con ayuda de las Tablas Internacionales de la Cristalografía, vol. A o el Servidor de Cristalografía de Bilbao, proyecta la estructura del rutilo sobre los planos (001) y (100), y deduce las posiciones equivalentes.

¿Cuántos átomos de Ti y O hay en una celda unidad?

Localiza los elementos de simetría perpendiculares a (001).

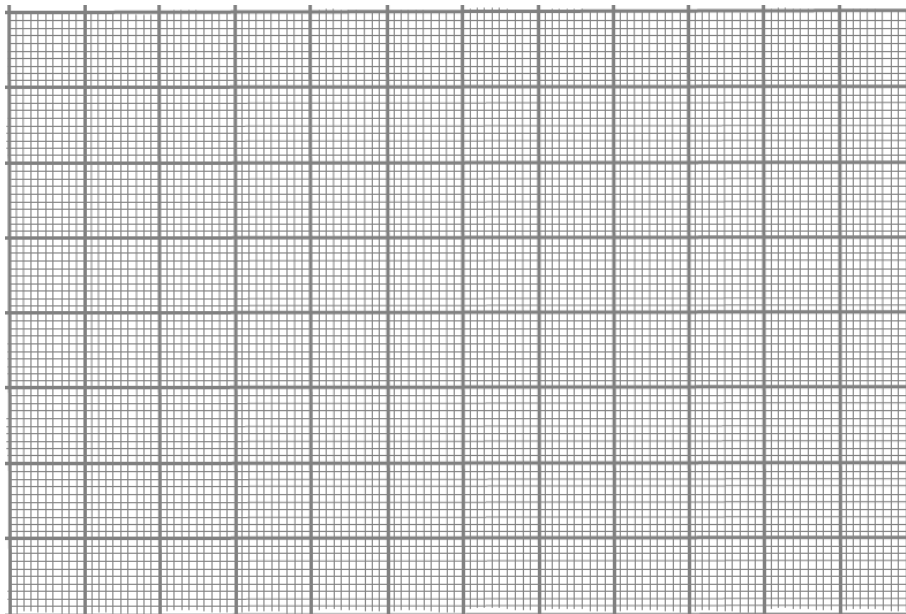


8. El β -SiC posee estructura cúbica (grupo espacial $F\bar{4}3m$, nº 216), con $a = 4,3596$ Å. Los átomos de C ocupan las posiciones especiales $4a\bar{4}3m$ y los átomos de Si las posiciones, también especiales $4c\bar{4}3m$.

Proyecta la estructura del β -SiC sobre el plano (001) y deduce las posiciones equivalentes.

Localiza y proyecta al menos dos elementos de simetría paralelos a la dirección de (001).

¿Cuántos átomos de C y Si hay en una celda unidad?

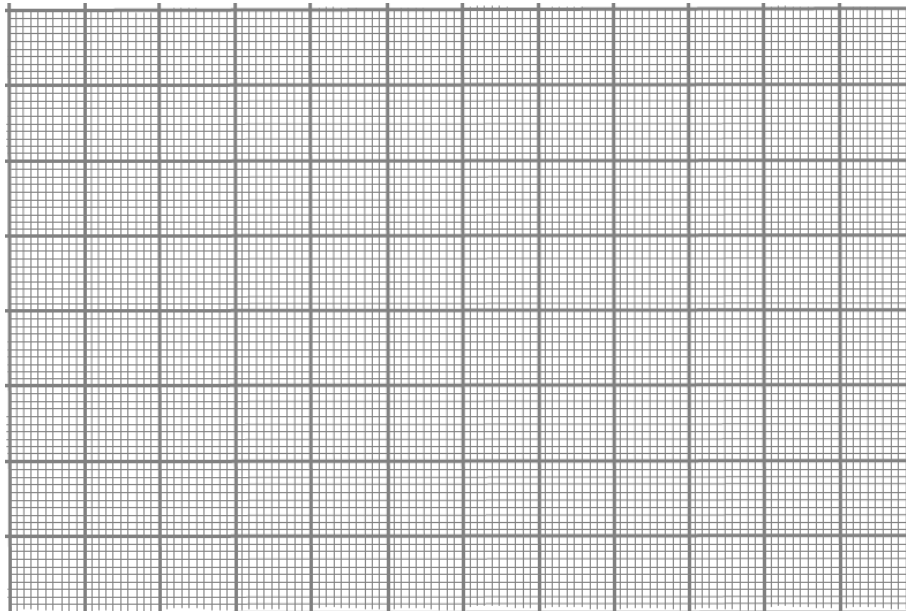


9. La calcopirita (CuFeS_2) cristaliza en el grupo espacial $I\bar{4}2d$ (nº 122) y posee los siguientes parámetros de red: $a = 5,25 \text{ \AA}$ y $c = 10,32 \text{ \AA}$. En la estructura de la calcopirita, los átomos de Cu ocupan las posiciones especiales $4 a \bar{4}$, los átomos de Fe las posiciones $4 b \bar{4}$ y los átomos de S las posiciones $8 d 2$, siendo $x \approx 0,25$.

Proyecta la estructura de la calcopirita sobre los planos (001) y (100), y deduce las posiciones equivalentes.

¿Cuántos átomos de Cu, Fe y S hay en una celda unidad?

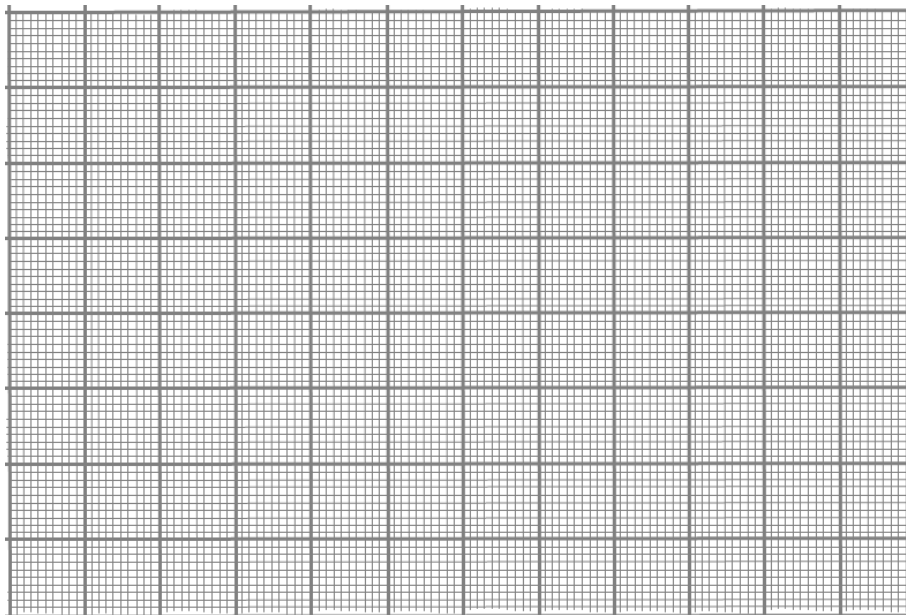
¿Existe alguna similitud con la estructura del $\beta\text{-SiC}$ (ejercicio 8)?



10. El compuesto imaginario AB, cuya celda tiene dimensiones $a = 5 \text{ \AA}$; $b = 7 \text{ \AA}$ y $c = 7 \text{ \AA}$, pertenece al grupo espacial $P4_2$ (nº 77). Los átomos de A ocupan las posiciones generales $4 d 1$, siendo $x = 0,1$; $y = 0,2$ y $z = 0,25$. Los átomos B ocupan las posiciones especiales $2 a 2$ con $z = 0,5$ y $2 b 2$ siendo $z = 0,25$.

Proyecta la estructura de este compuesto sobre los planos (001) y (100) y deduce las posiciones equivalentes.

Localiza sus elementos de simetría.



BIBLIOGRAFÍA

Arroyo, M.I.; Pérez-Mato, J.M.; Capillas, C.; Kroumova, S.; Madariaga, G.; Kirov, A. y Wondratschek. 2006. "Bilbao Crystallographic Server I: Databases and crystallographic programs". *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 221(1), 15-27.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Internacional Tables for Crystallography, Volume A, Space Group Symetry. 2006.
Editor: Theo Hahn. IUCr series.

López-Acevedo Cornejo, V. 1993. *Modelos en Cristalografía*. Madrid. 233 pp.

RECURSOS ELECTRÓNICOS

Bilbao Crystallographic Server. WYCKPOS (Wykoff Possitions of Space Groups)
<http://www.cryst.ehu.es>

Recibido: 1 diciembre 2010.

Aceptado: 28 diciembre 2010.