Simetría y materiales: de cristales a cuasicristales pasando por nanotubos

Claudio M. Zicovich-Wilson

Centro de Investigación en Ciencias
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

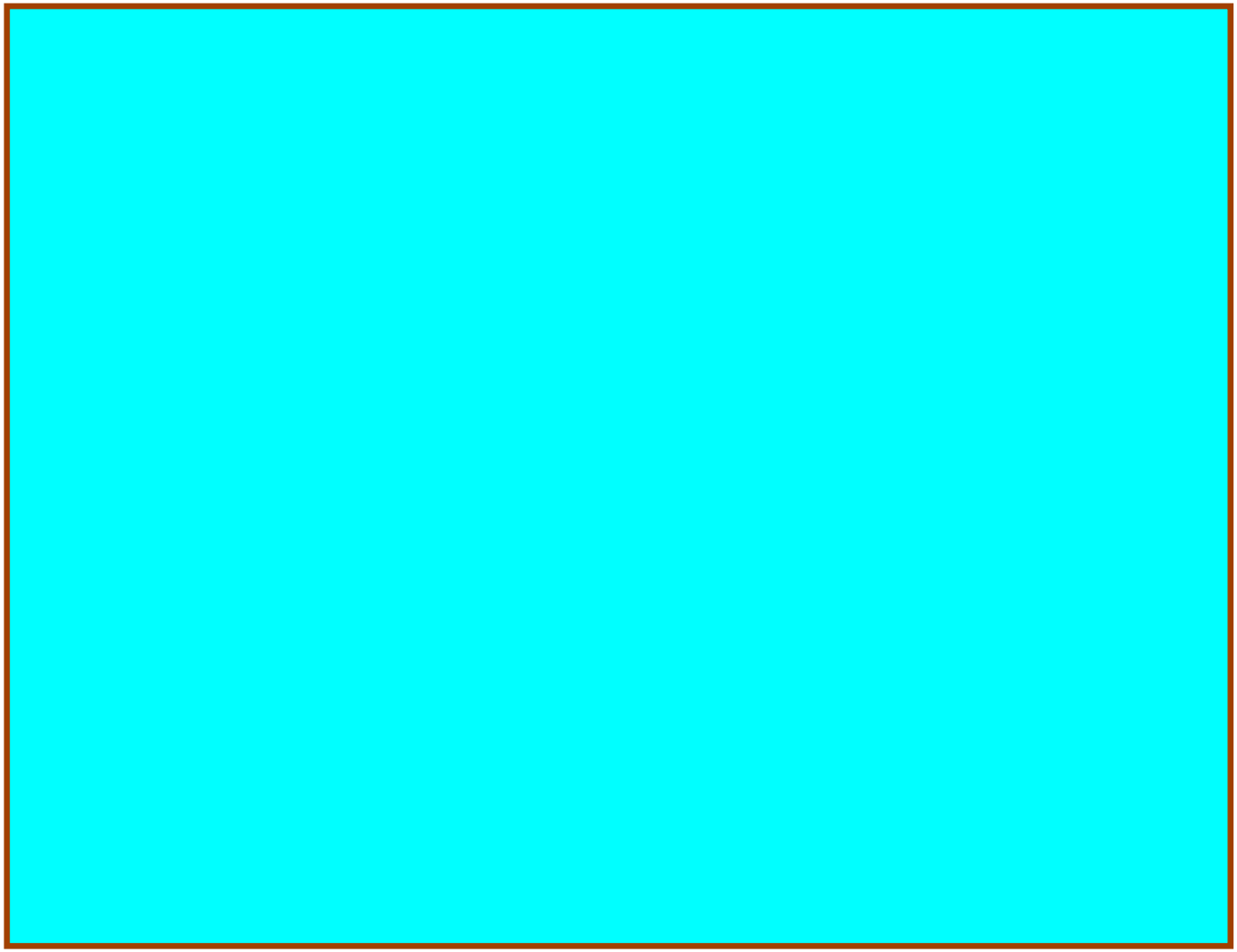
Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana
Xalapa, 26 de febrero del 2015

Esquema de la charla

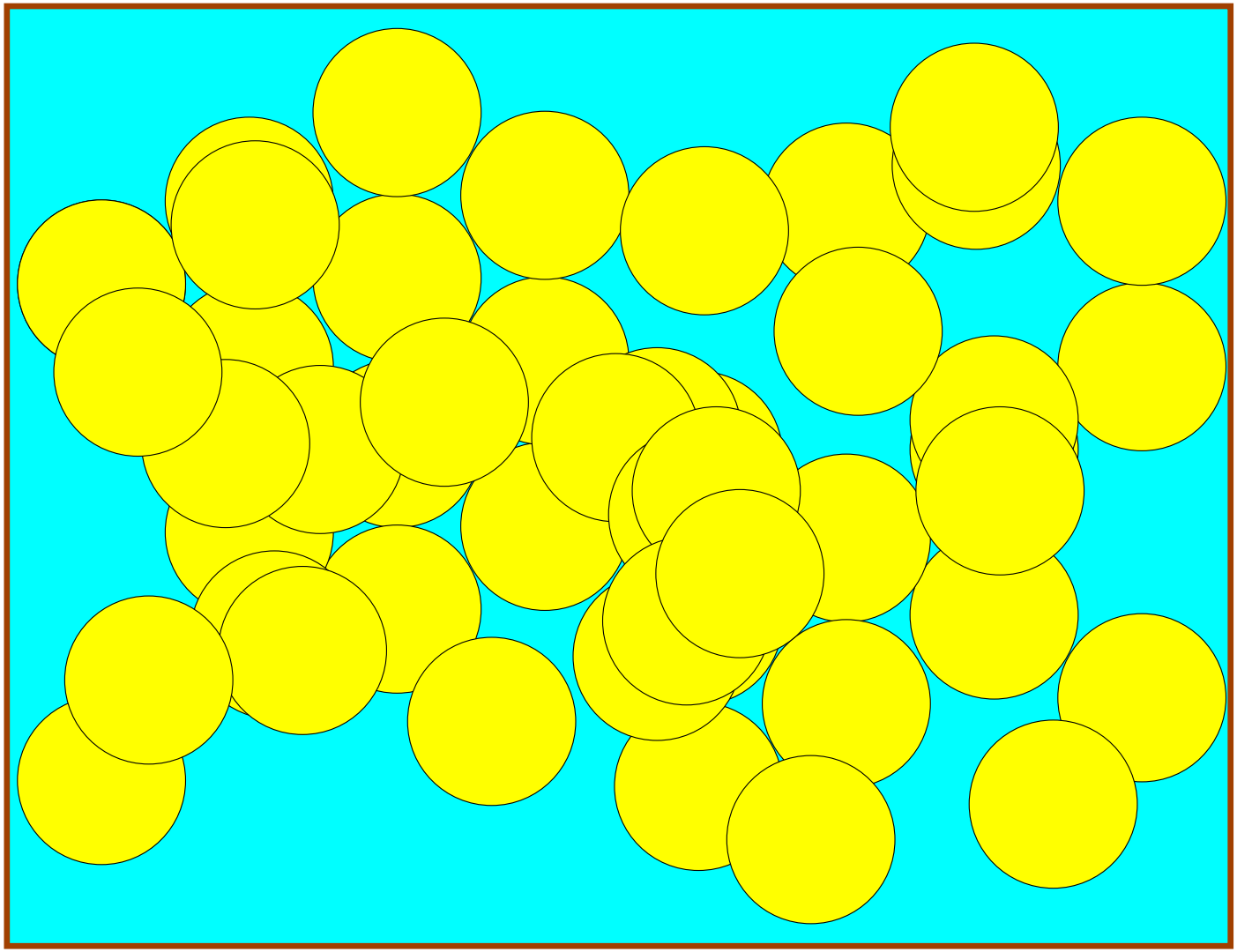
1. Cristales
   - Formación
   - Simetría
   - Simetría y computación
2. Nanotubos
   - Construcción
   - Simetría de los nanotubos
3. Cuasi-cristales
   - ¿Orden extendido sin periodicidad?
   - Teselación del espacio
   - Aleaciones de metales con Al

Esquema de la charla

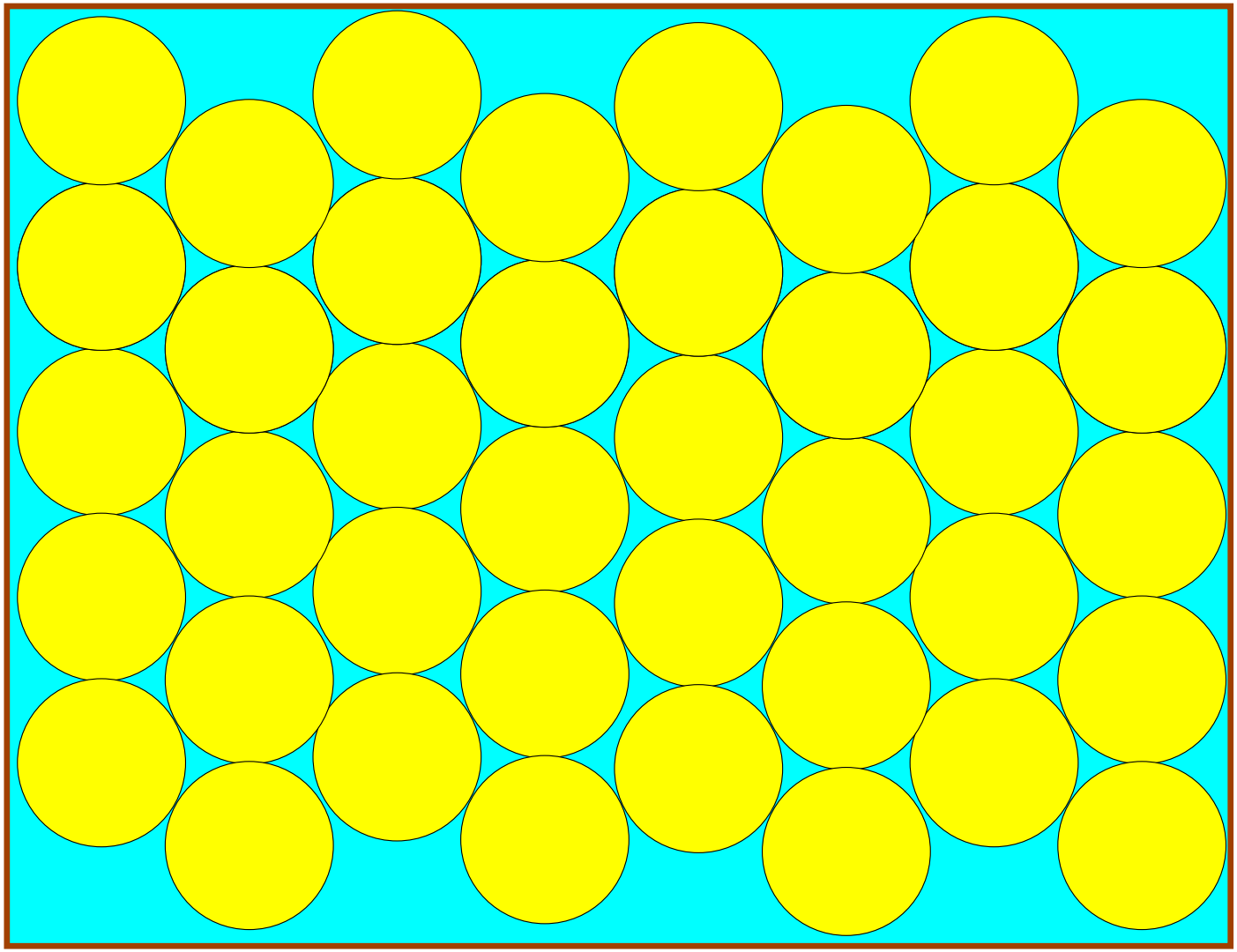
Tenemos una caja (vista de arriba)...



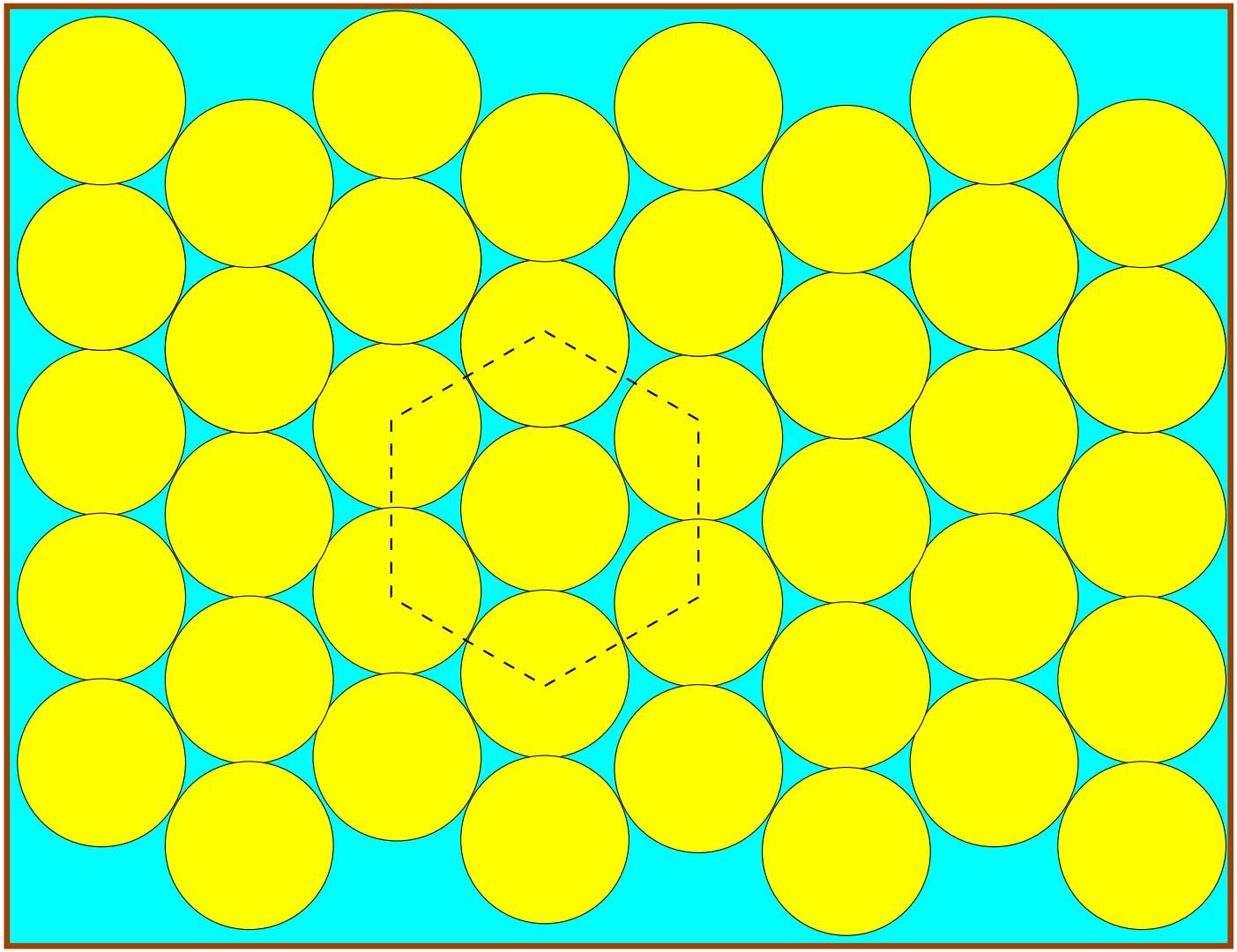
Echamos unas bolas...



Las sacudimos un poco y. . . ¡se acomodan!



En un arreglo simétrico hexagonal.



Un proceso controlado por la energía

- Inicialmente se distribuyen de la forma más probable (azar)
- Se perturba poco el sistema para permitirle equilibrarse
- Las bolas se ordenan en una capa
  - $\rightarrow$ están todas a la mínima altura (sobre el fondo de la caja)
  - $\rightarrow$ mínima energía potencial

$$\Downarrow$$

Orden $\equiv$ Estabilidad

Un proceso controlado por la energía

- Inicialmente se distribuyen de la forma más probable (azar)
- Se perturba poco el sistema para permitirle equilibrarse
- Las bolas se ordenan en una capa

  $\rightarrow$ están todas a la mínima altura (sobre el fondo de la caja)

  $\rightarrow$ mínima energía potencial

  $\Downarrow$

  Orden $\equiv$ Estabilidad

Un proceso controlado por la energía

- Inicialmente se distribuyen de la forma más probable (azar)
- Se perturba poco el sistema para permitirle equilibrarse
- Las bolas se ordenan en una capa
  - → están todas a la mínima altura (sobre el fondo de la caja)
  - → mínima energía potencial

$$\Downarrow$$

Orden $\equiv$ Estabilidad

Un proceso controlado por la energía

- Inicialmente se distribuyen de la forma más probable (azar)
- Se perturba poco el sistema para permitirle equilibrarse
- Las bolas se ordenan en una capa
  - $\rightarrow$ están todas a la mínima altura (sobre el fondo de la caja)
  - $\rightarrow$ mínima energía potencial

$$\Downarrow$$

Orden $\equiv$ Estabilidad

Un proceso controlado por la energía

- Inicialmente se distribuyen de la forma más probable (azar)
- Se perturba poco el sistema para permitirle equilibrarse
- Las bolas se ordenan en una capa
  - $\rightarrow$ están todas a la mínima altura (sobre el fondo de la caja)
  - $\rightarrow$ mínima energía potencial

$$\Downarrow$$

Orden $\equiv$ Estabilidad

Un proceso controlado por la energía

- Inicialmente se distribuyen de la forma más probable (azar)
- Se perturba poco el sistema para permitirle equilibrarse
- Las bolas se ordenan en una capa
  - $\rightarrow$ están todas a la mínima altura (sobre el fondo de la caja)
  - $\rightarrow$ mínima energía potencial

$$\Downarrow$$

Orden $\equiv$ Estabilidad

En vez de bolas

Iones, átomos, moléculas, . . . (por ejemplo en solución)

- Fuerzas electrostáticas, enlaces covalentes, interacciones débiles. . .
- Se perturba en forma de **calor**
- Al bajar la temperatura (energía cinética) se van acomodando ordenadamente
- **CRISTALIZACIÓN** (ordenación $\equiv$ simetría)

En vez de bolas

Iones, átomos, moléculas, . . . (por ejemplo en solución)

- Fuerzas electrostáticas, enlaces covalentes, interacciones débiles. . .
- Se perturba en forma de **calor**
- Al bajar la temperatura (energía cinética) se van acomodando ordenadamente
- **CRISTALIZACIÓN** (ordenación $\equiv$ simetría)

En vez de bolas

Iones, átomos, moléculas, . . . (por ejemplo en solución)

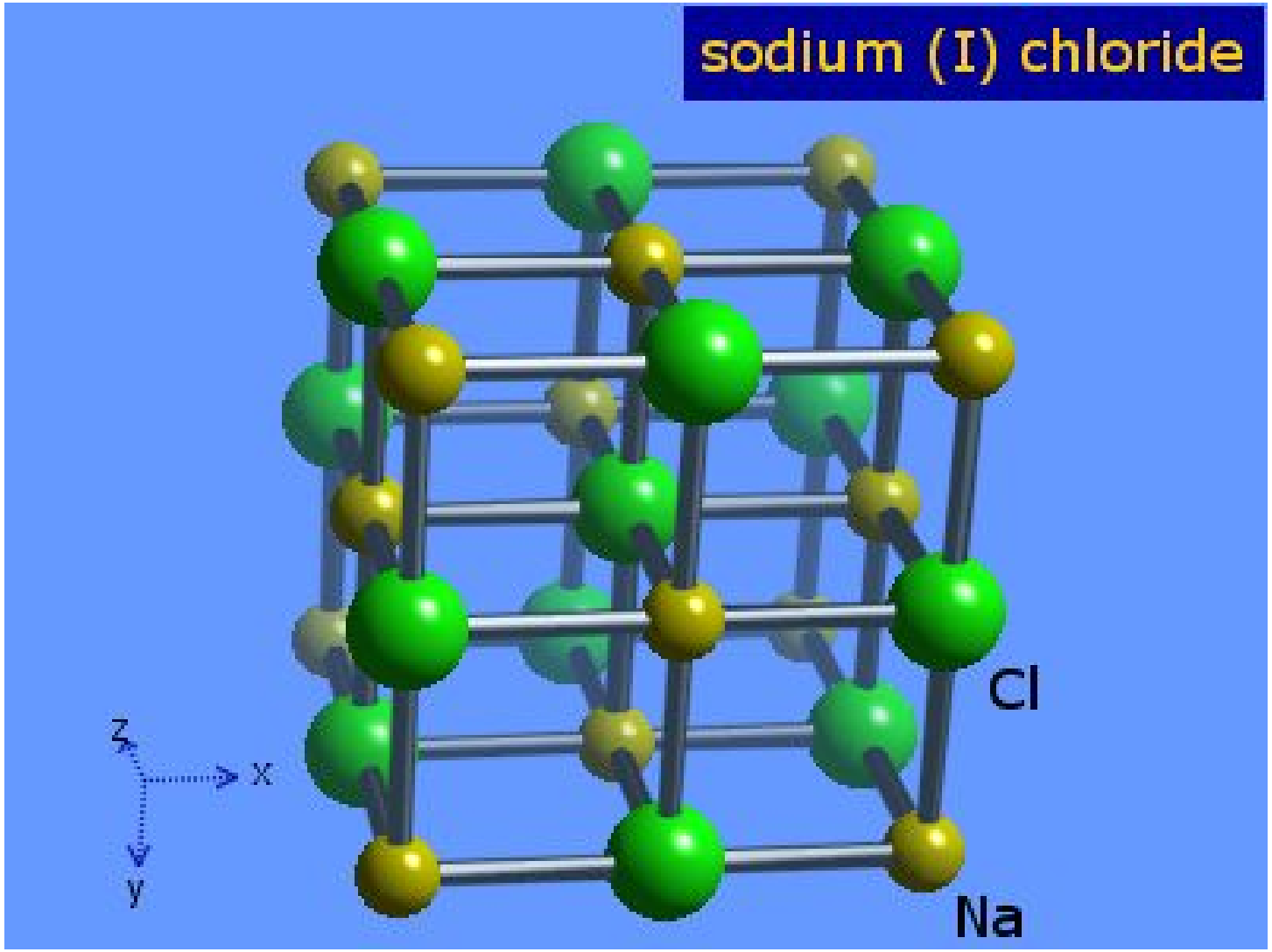
- Fuerzas electrostáticas, enlaces covalentes, interacciones débiles. . .
- Se perturba en forma de **calor**
- Al bajar la temperatura (energía cinética) se van acomodando ordenadamente
- **CRISTALIZACIÓN** (ordenación $\equiv$ simetría)

En vez de bolas

Iones, átomos, moléculas, . . . (por ejemplo en solución)

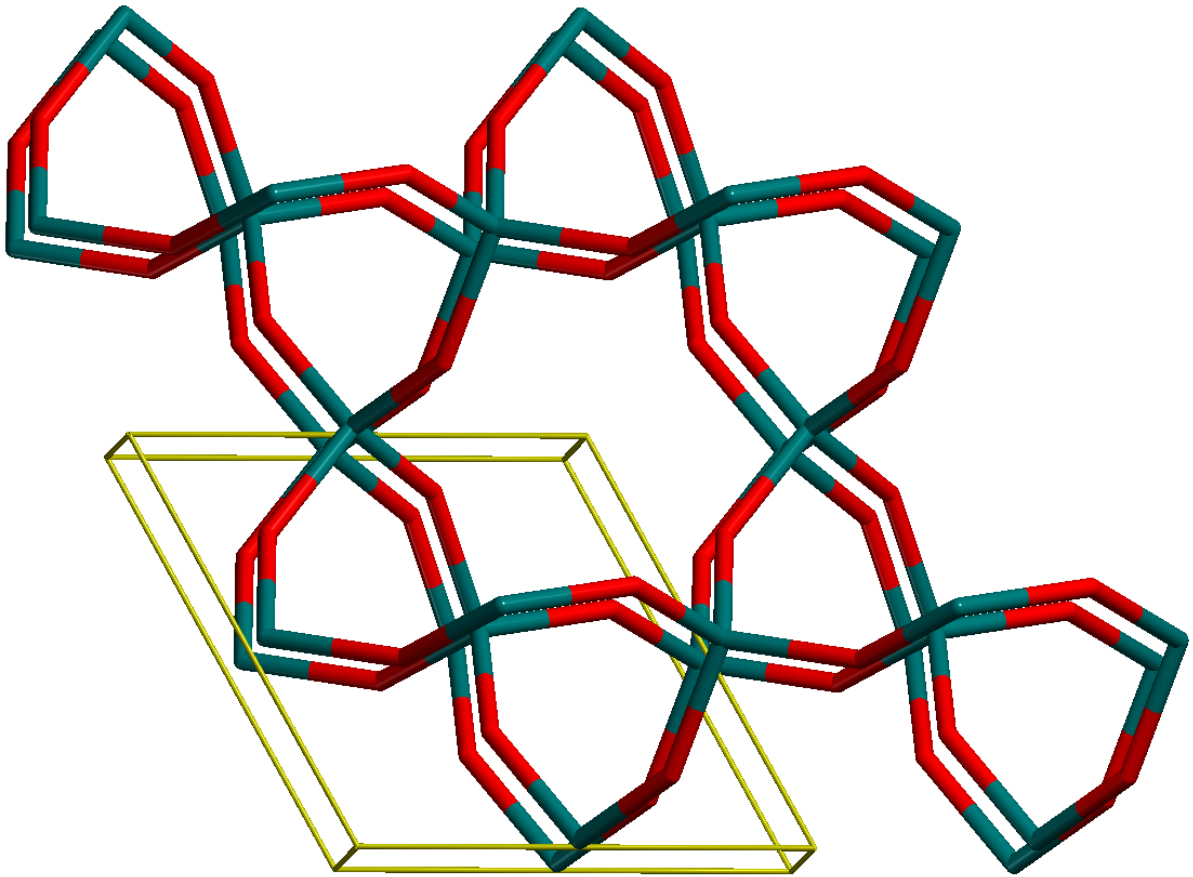
- Fuerzas electrostáticas, enlaces covalentes, interacciones débiles. . .
- Se perturba en forma de **calor**
- Al bajar la temperatura (energía cinética) se van acomodando ordenadamente
- **CRISTALIZACIÓN** (ordenación $\equiv$ simetría)

Cloruro de sodio: $Na^{+}Cl^{-}$

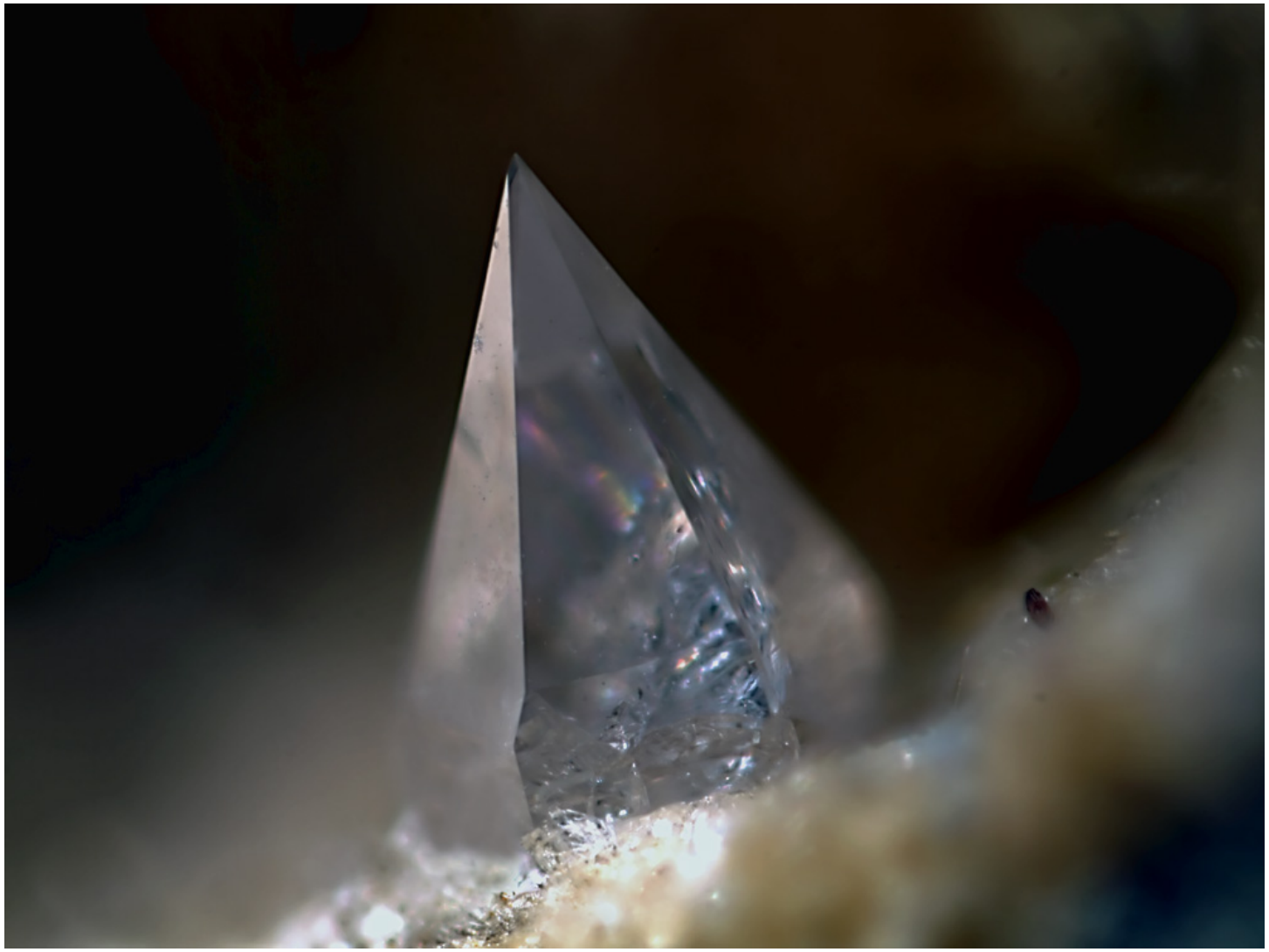


Cloruro de sodio

α-Cuarzo: SiO_2



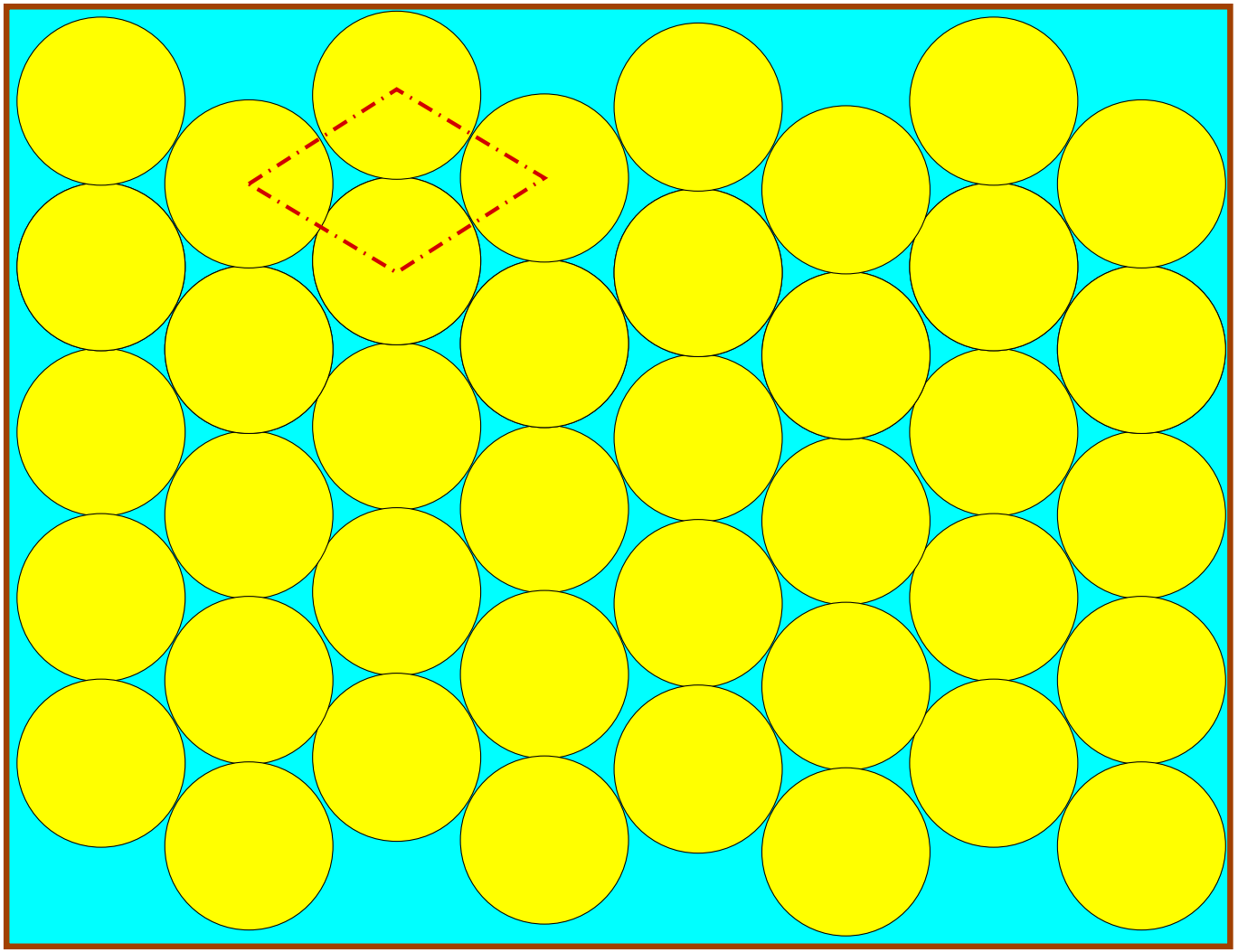
α-Cuarzo: SiO_2



Esquema de la charla

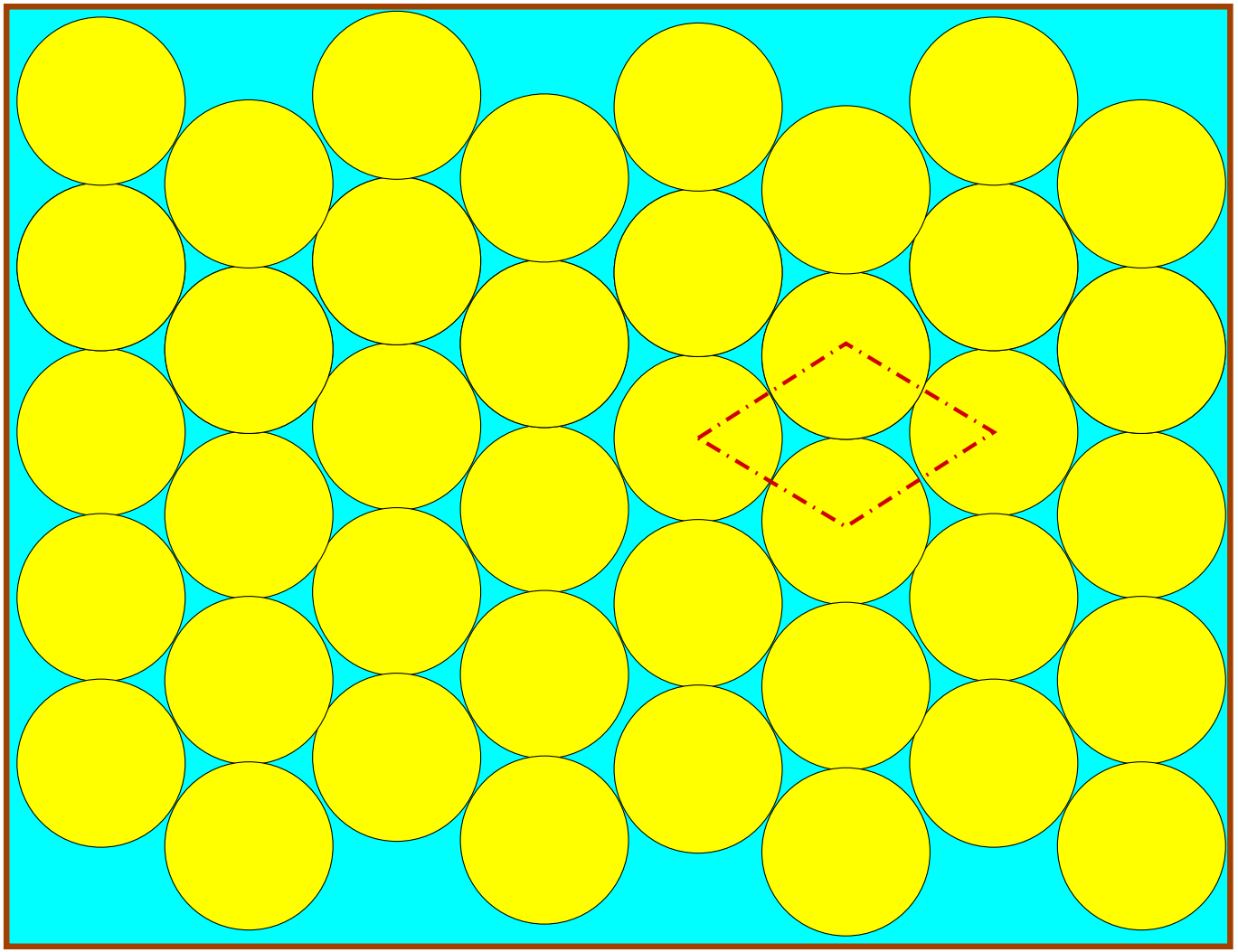
Simetría: volvamos a las bolas

Motivo más elemental que el hexágono (celda primitiva)



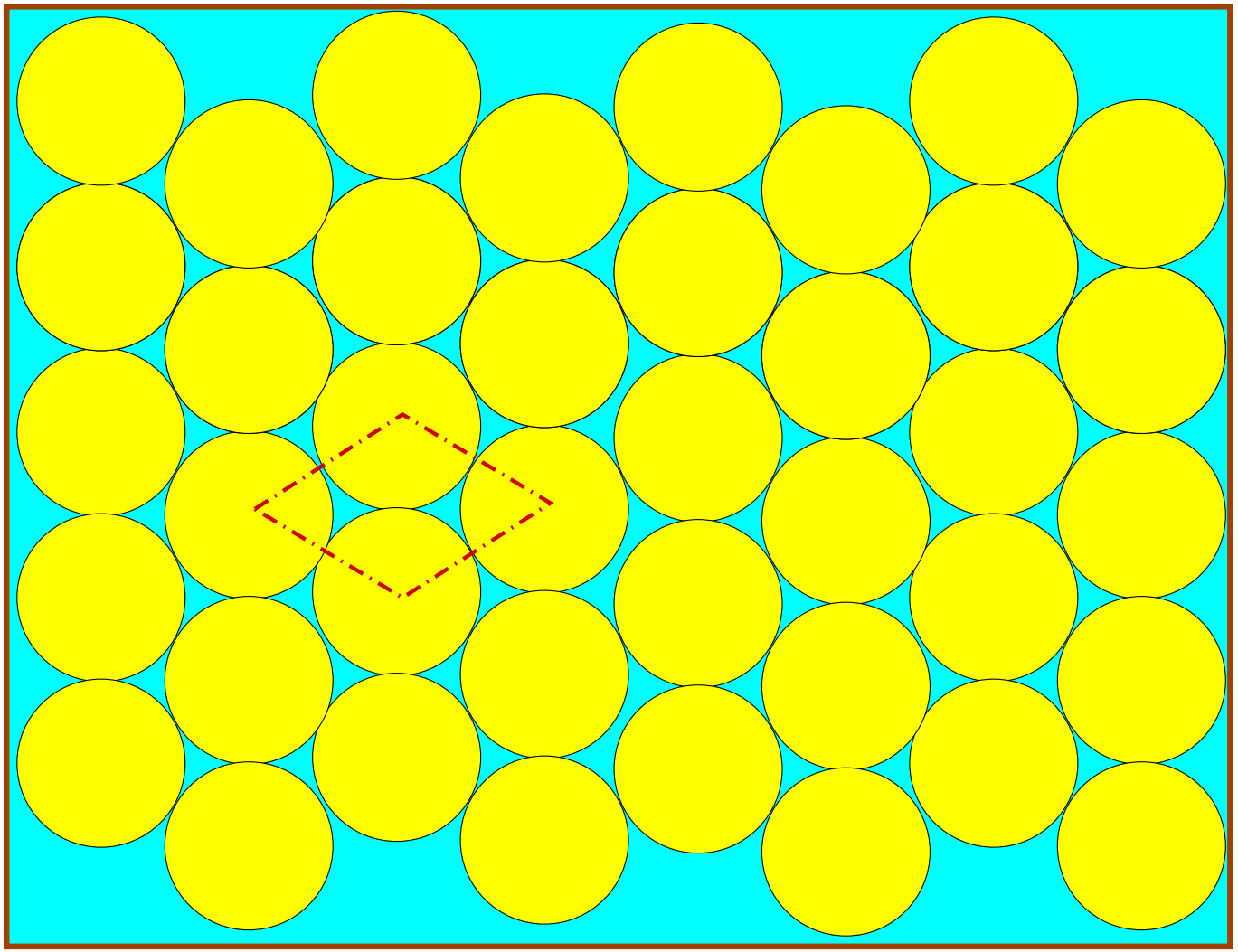
Simetría: volvamos a las bolas

Que se repite equivalentemente



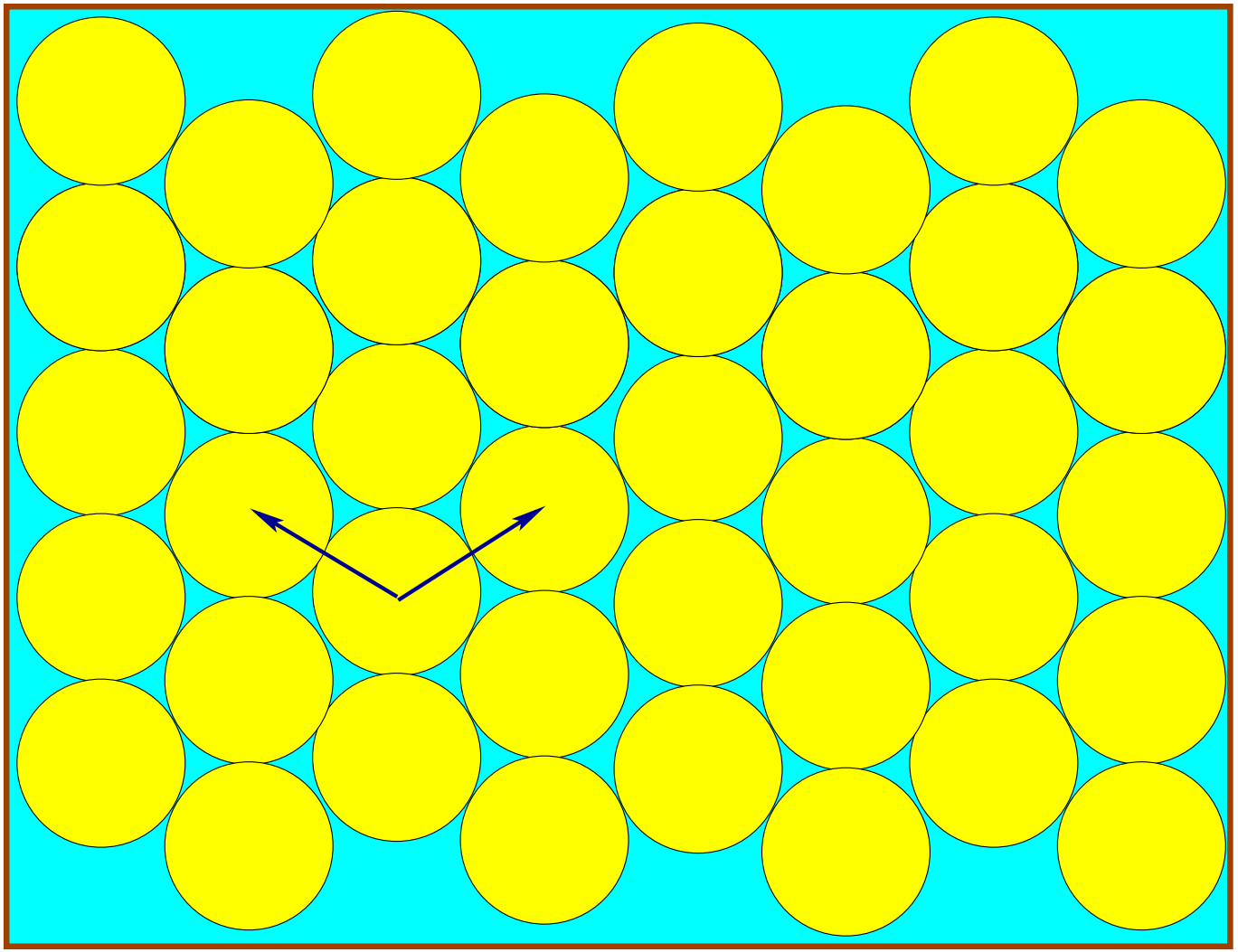
Simetría: volvamos a las bolas

Que se repite equivalentemente



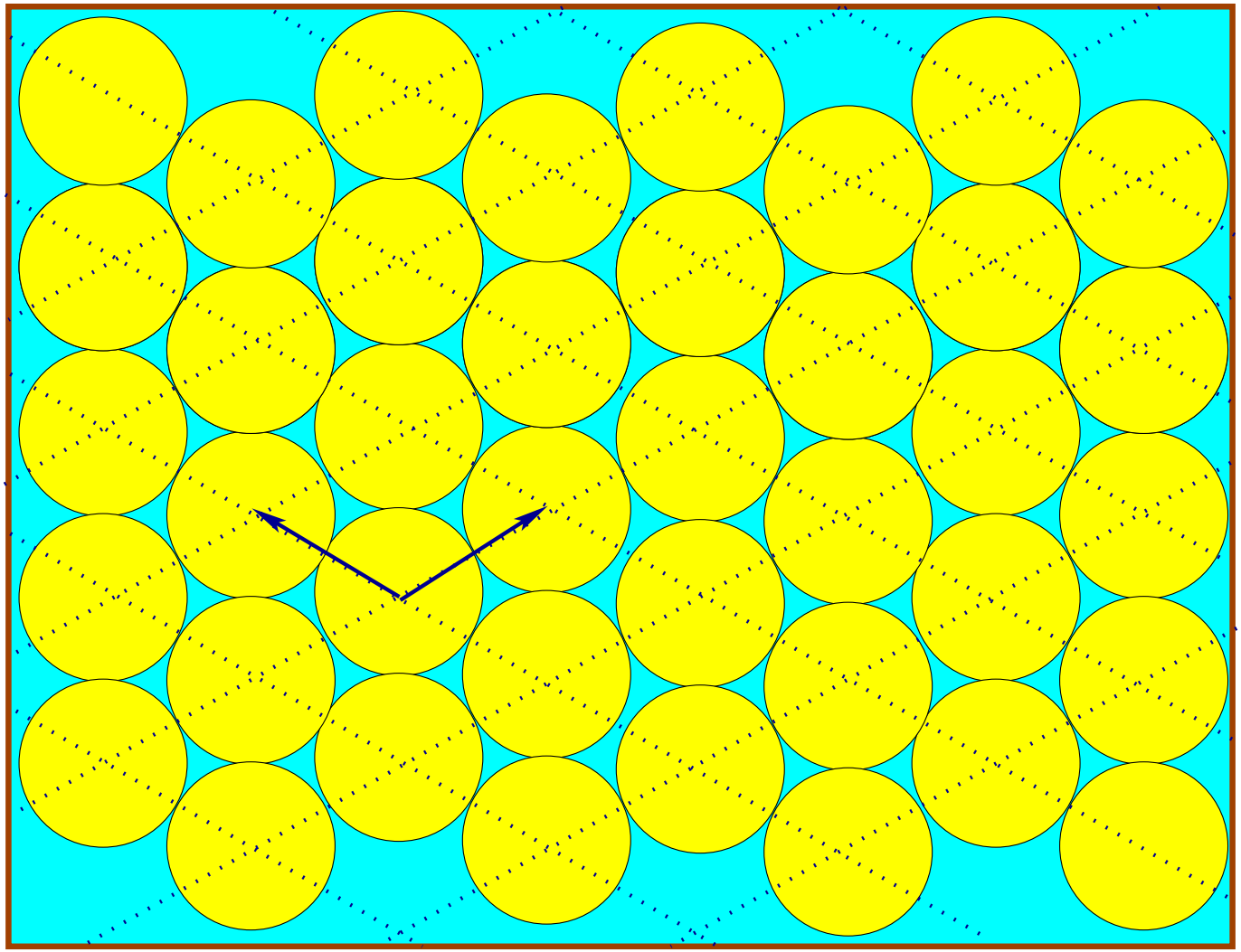
Simetría: volvamos a las bolas

Los vectores generan las celdas



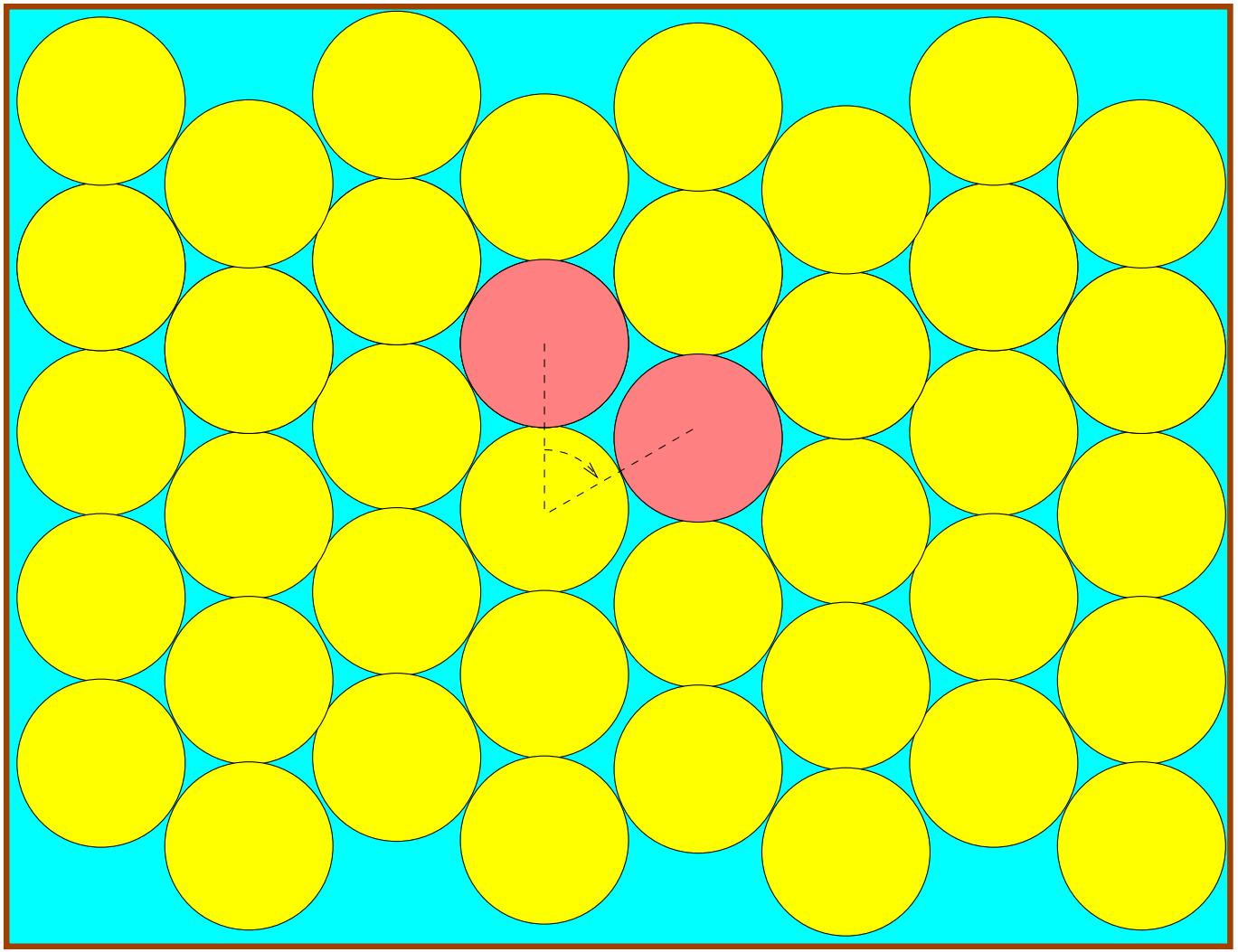
Simetría: volvamos a las bolas

Los vectores generan un retículo (cada punto es c.l. de vectores generadores)



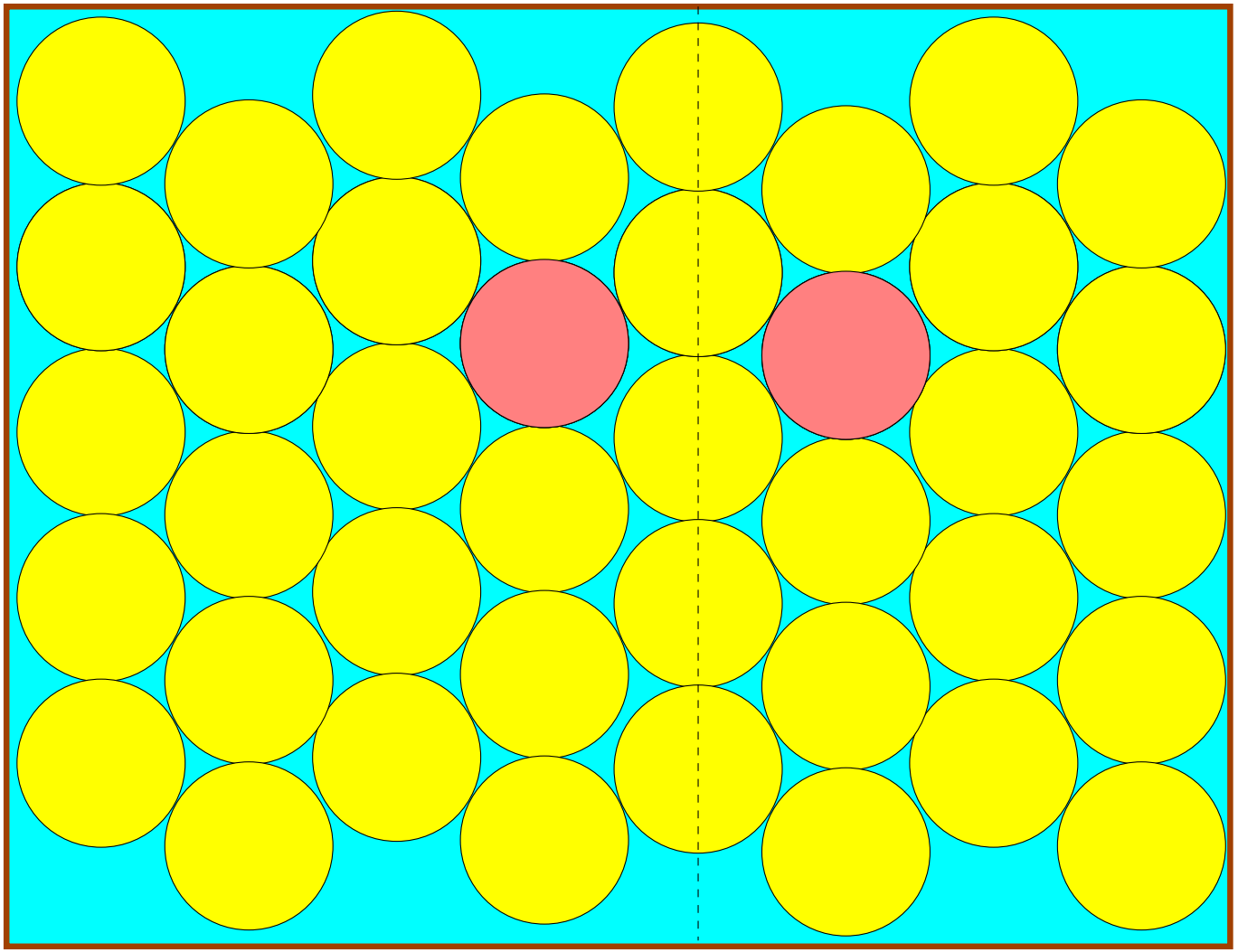
Simetría: además de las translaciones...

Operaciones puntuales: Equivalencia bajo rotaciones de 60°



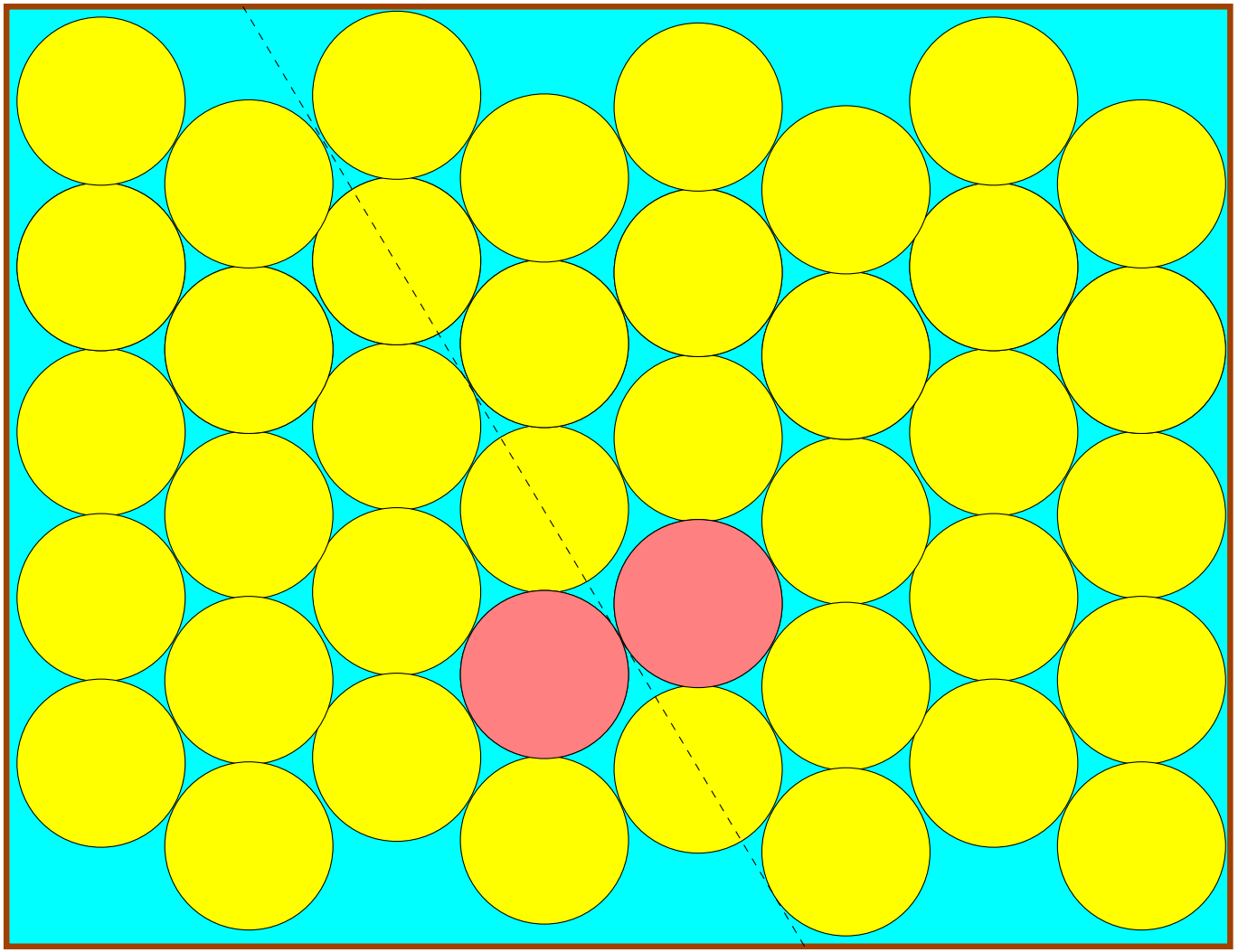
Simetría: además de las translaciones...

Operaciones puntuales: Equivalencias bajo plano de reflexión



Simetría: además de las translaciones...

Operaciones puntuales: Equivalencias bajo plano de reflexión



Equivalencias por simetría

Para racionalizar la estructura cristalina

- Esquema para la construcción **CONCEPTUAL** de las estructuras
- Se plantea un conjunto mínimo de objetos (átomos, iones...) llamado **unidad asimétrica**
- Hay un conjunto de **operaciones de simetría** característico de cada estructura
- Clasificamos las operaciones en:
  - ★ Puntuales (dejan un punto del espacio invariante): rotaciones, reflexiones **[conjunto finito]**
  - ★ Translacionales (cambios de coordenadas a lo largo de los vectores del retículo) **[conjunto infinito]**
- Con estos elementos se ensambla la estructura completa

Equivalencias por simetría

Para racionalizar la estructura cristalina

- Esquema para la construcción **CONCEPTUAL** de las estructuras
- Se plantea un conjunto mínimo de objetos (átomos, iones...) llamado **unidad asimétrica**
- Hay un conjunto de **operaciones de simetría** característico de cada estructura
- Clasificamos las operaciones en:
  - ★ Puntuales (dejan un punto del espacio invariante): rotaciones, reflexiones **[conjunto finito]**
  - ★ Translacionales (cambios de coordenadas a lo largo de los vectores del retículo) **[conjunto infinito]**
- Con estos elementos se ensambla la estructura completa

Equivalencias por simetría

Para racionalizar la estructura cristalina

- Esquema para la construcción **CONCEPTUAL** de las estructuras
- Se plantea un conjunto mínimo de objetos (átomos, iones...) llamado **unidad asimétrica**
- Hay un conjunto de **operaciones de simetría** característico de cada estructura
- Clasificamos las operaciones en:
  - ★ Puntuales (dejan un punto del espacio invariante): rotaciones, reflexiones **[conjunto finito]**
  - ★ Translacionales (cambios de coordenadas a lo largo de los vectores del retículo) **[conjunto infinito]**
- Con estos elementos se ensambla la estructura completa

Equivalencias por simetría

Para racionalizar la estructura cristalina

- Esquema para la construcción **CONCEPTUAL** de las estructuras
- Se plantea un conjunto mínimo de objetos (átomos, iones...) llamado **unidad asimétrica**
- Hay un conjunto de **operaciones de simetría** característico de cada estructura
- Clasificamos las operaciones en:
  - ★ Puntuales (dejan un punto del espacio invariante): rotaciones, reflexiones **[conjunto finito]**
  - ★ Translacionales (cambios de coordenadas a lo largo de los vectores del retículo) **[conjunto infinito]**
- Con estos elementos se ensambla la estructura completa

Equivalencias por simetría

Para racionalizar la estructura cristalina

- Esquema para la construcción **CONCEPTUAL** de las estructuras
- Se plantea un conjunto mínimo de objetos (átomos, iones...) llamado **unidad asimétrica**
- Hay un conjunto de **operaciones de simetría** característico de cada estructura
- Clasificamos las operaciones en:
  - ★ Puntuales (dejan un punto del espacio invariante): rotaciones, reflexiones **[conjunto finito]**
  - ★ Translacionales (cambios de coordenadas a lo largo de los vectores del retículo) **[conjunto infinito]**
- Con estos elementos se ensambla la estructura completa

Equivalencias por simetría

Para racionalizar la estructura cristalina

- Esquema para la construcción **CONCEPTUAL** de las estructuras
- Se plantea un conjunto mínimo de objetos (átomos, iones...) llamado **unidad asimétrica**
- Hay un conjunto de **operaciones de simetría** característico de cada estructura
- Clasificamos las operaciones en:
  - ★ Puntuales (dejan un punto del espacio invariante): rotaciones, reflexiones **[conjunto finito]**
  - ★ Translacionales (cambios de coordenadas a lo largo de los vectores del retículo) **[conjunto infinito]**
- Con estos elementos se ensambla la estructura completa

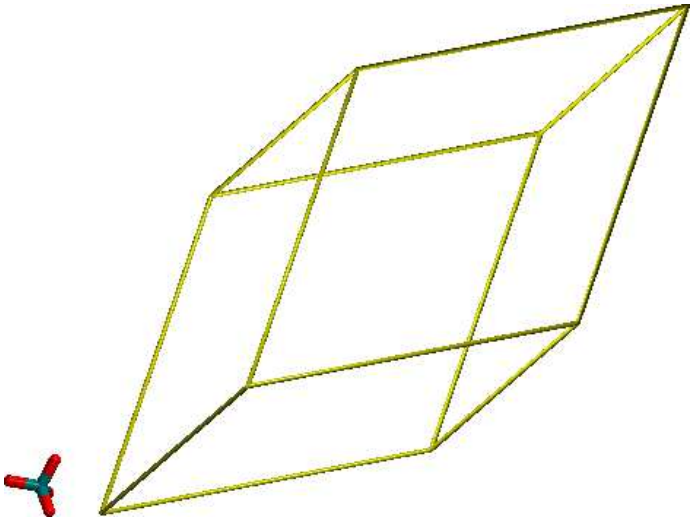
Equivalencias por simetría

Para racionalizar la estructura cristalina

- Esquema para la construcción **CONCEPTUAL** de las estructuras
- Se plantea un conjunto mínimo de objetos (átomos, iones...) llamado **unidad asimétrica**
- Hay un conjunto de **operaciones de simetría** característico de cada estructura
- Clasificamos las operaciones en:
  - ★ Puntuales (dejan un punto del espacio invariante): rotaciones, reflexiones **[conjunto finito]**
  - ★ Translacionales (cambios de coordenadas a lo largo de los vectores del retículo) **[conjunto infinito]**
- Con estos elementos se ensambla la estructura completa

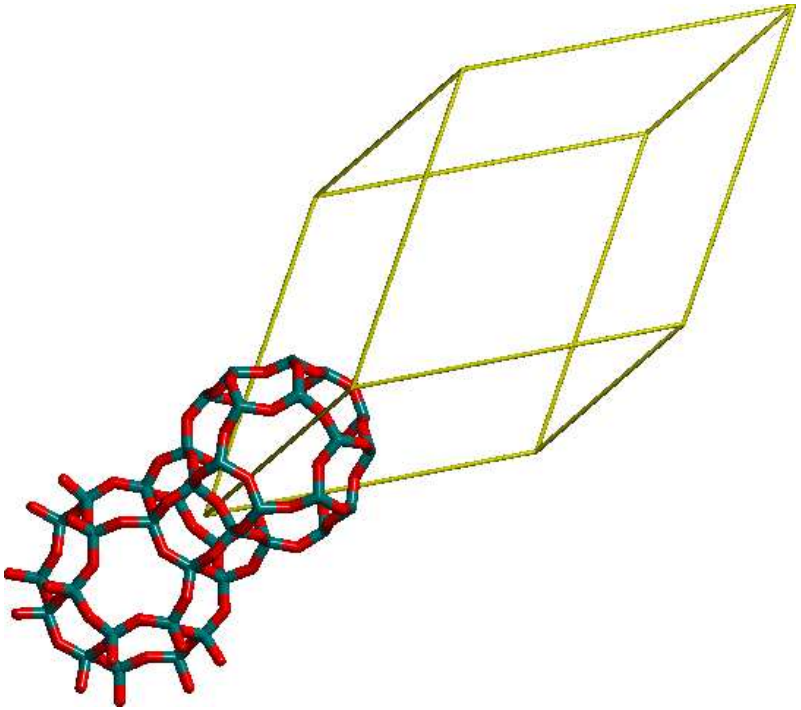
Faujasita (SiO_2)

Toda la información: unidad asimétrica (5 átomos: SiO_4)



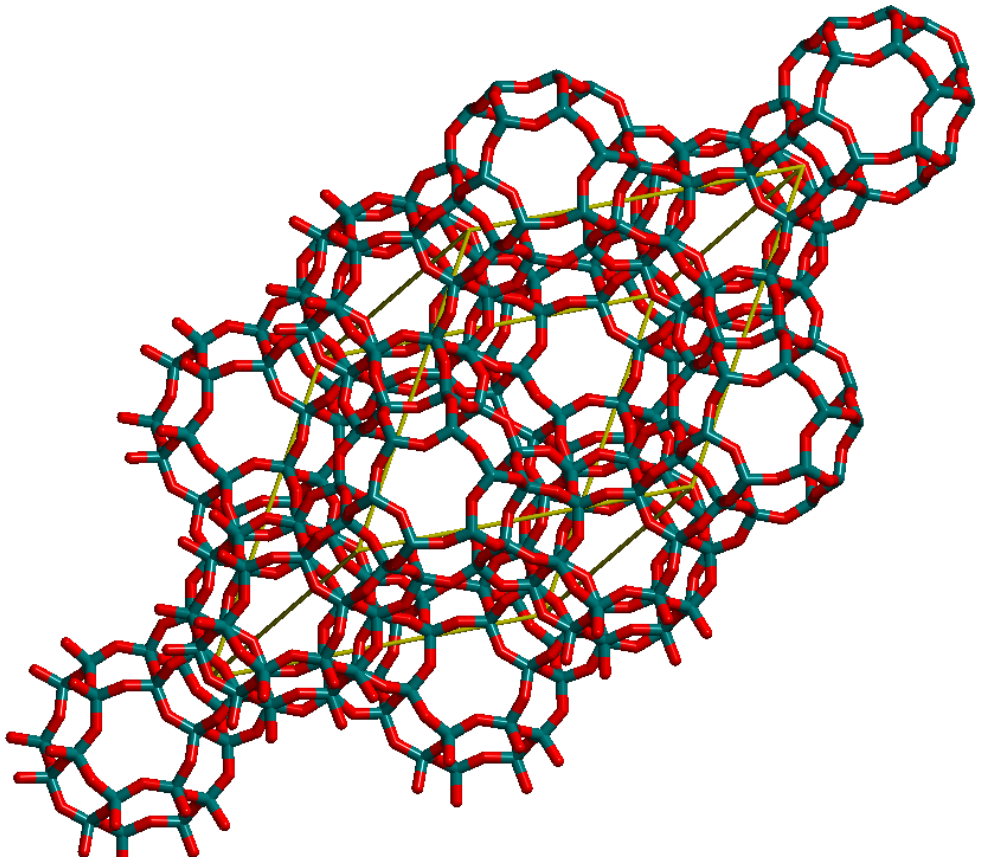
Faujasita (SiO_2)

celda primitiva (144 átomos) generados por 48 rotaciones y reflexiones



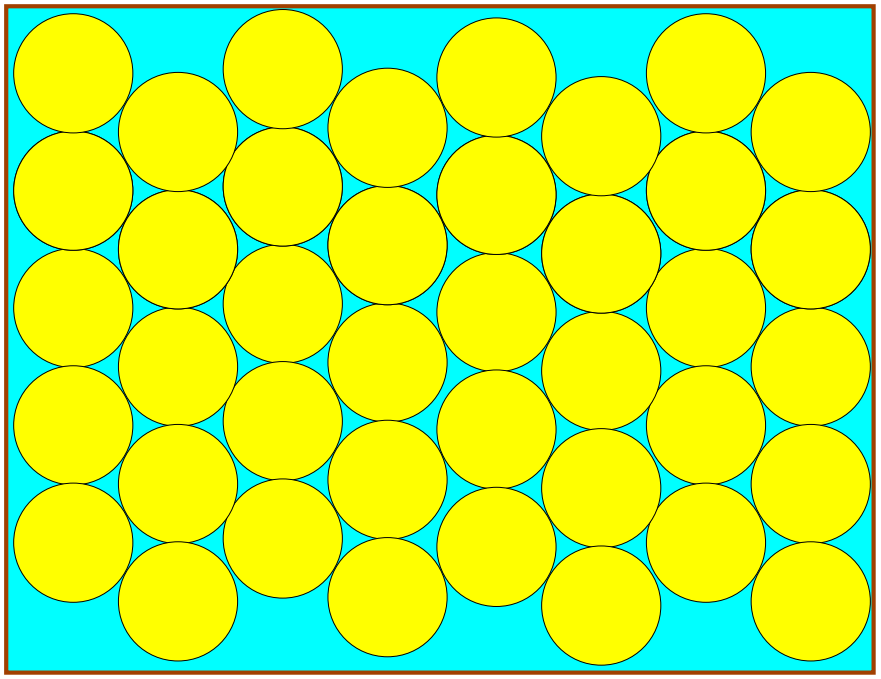
Faujasita (SiO_2)

La estructura completa, generada por translaciones



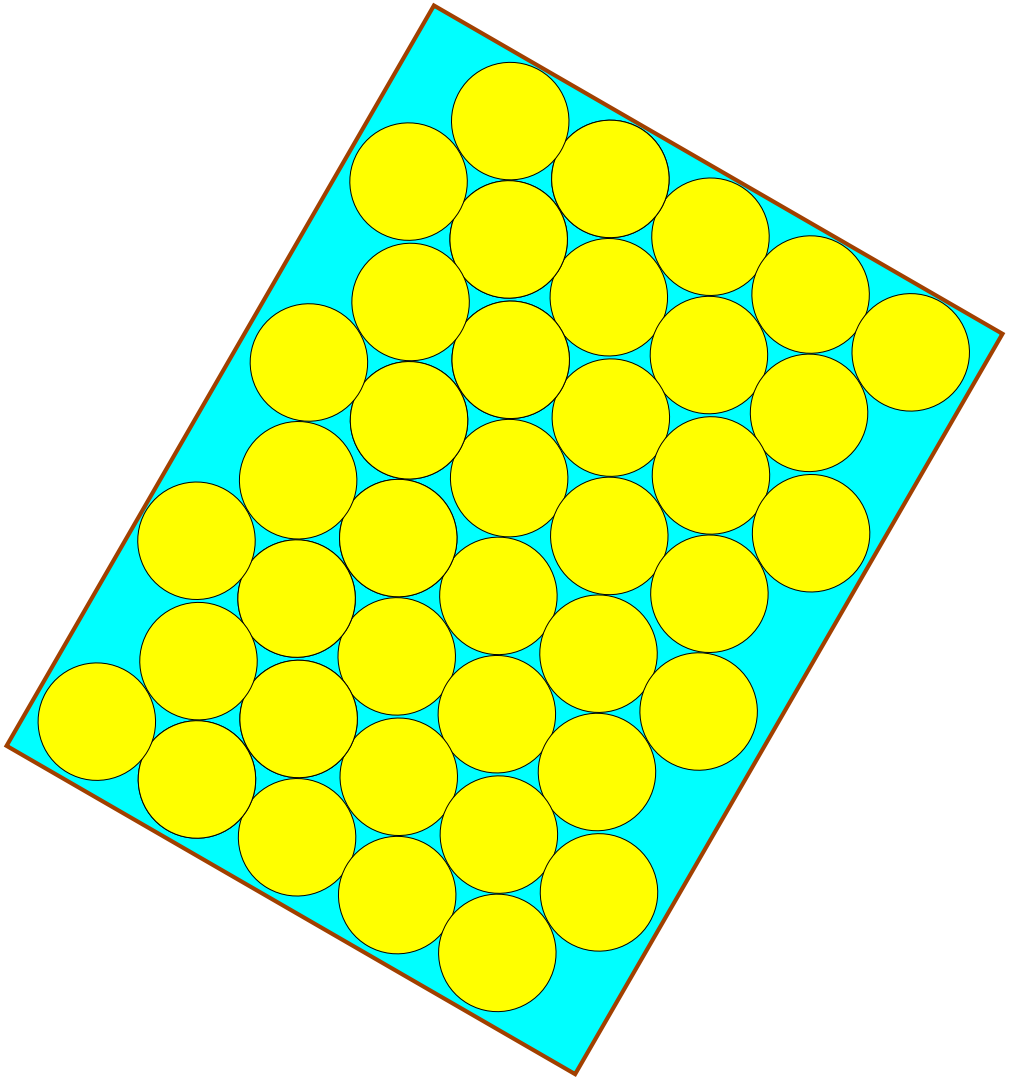
Simetrías como operaciones de transformación

Rotación de 60°



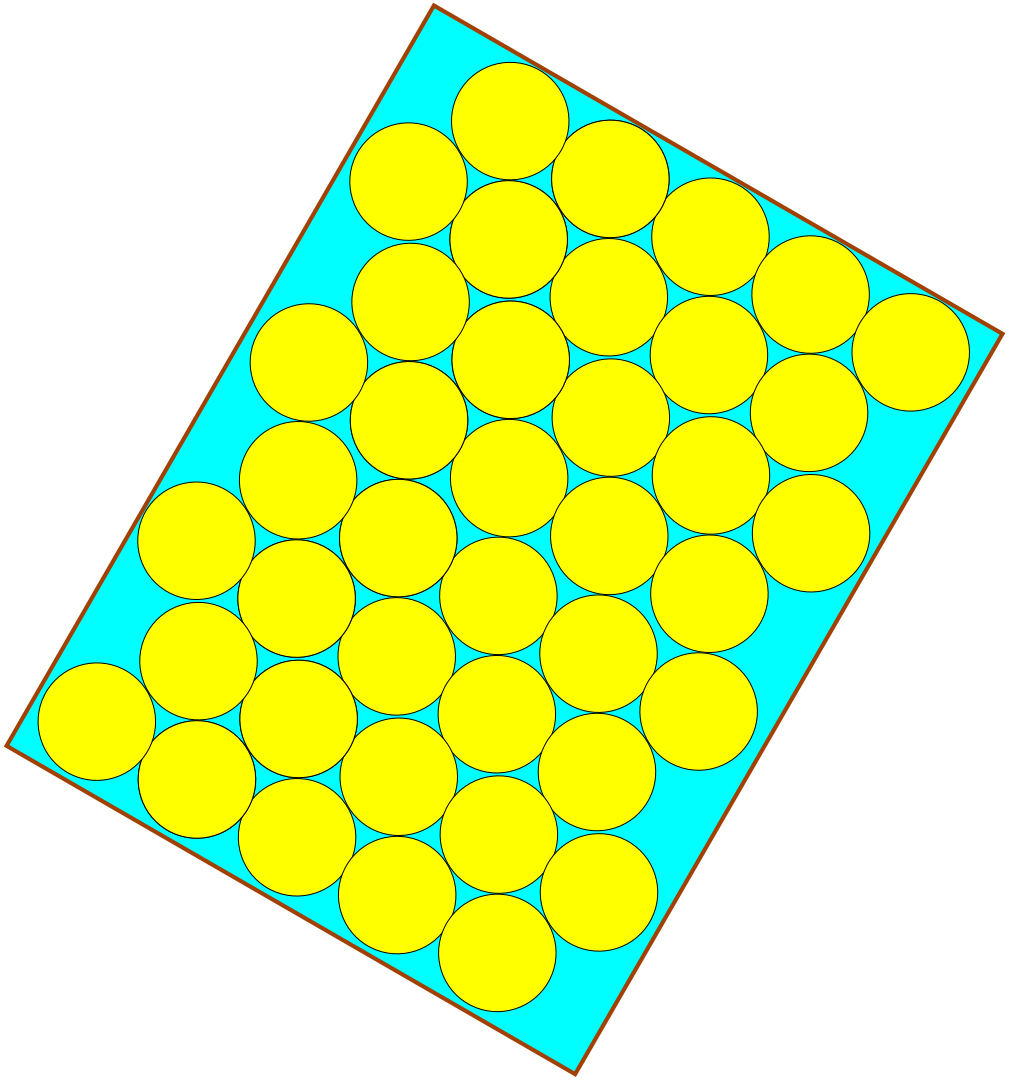
Simetrías como operaciones de transformación

Rotación de 60°



Simetrías como operaciones de transformación

Rotación de 60°



- El cuerpo del arreglo queda invariante
- Cambia la zona cercana al borde
- Cuanto más grande menos efecto de borde
- En los cristales hay del orden de 10^{16} partículas

Simetría como invarianza

- Para que el arreglo sea invariante el sistema debe ser infinito **(sin borde: ¡ideal!)**
- Puesto que el sistema no varía bajo las operaciones de simetría las puedo aplicar secuencialmente
- Dos operaciones en secuencia me dan otra nueva operación de simetría (clausura de la *ley de composición interna*)
- Las operaciones forman una estructura algebraica llamada "Grupo"

$$\Downarrow$$

Grupo de simetría

Simetría como invarianza

- Para que el arreglo sea invariante el sistema debe ser infinito **(sin borde: ¡ideal!)**
- Puesto que el sistema no varía bajo las operaciones de simetría las puedo aplicar secuencialmente
- Dos operaciones en secuencia me dan otra nueva operación de simetría (clausura de la *ley de composición interna*)
- Las operaciones forman una estructura algebraica llamada "Grupo"

$$\Downarrow$$

Grupo de simetría

Simetría como invarianza

- Para que el arreglo sea invariante el sistema debe ser infinito **(sin borde: ¡ideal!)**
- Puesto que el sistema no varía bajo las operaciones de simetría las puedo aplicar secuencialmente
- Dos operaciones en secuencia me dan otra nueva operación de simetría (clausura de la *ley de composición interna*)
- Las operaciones forman una estructura algebraica llamada "Grupo"

$\Downarrow$

Grupo de simetría

Simetría como invarianza

- Para que el arreglo sea invariante el sistema debe ser infinito **(sin borde: ¡ideal!)**
- Puesto que el sistema no varía bajo las operaciones de simetría las puedo aplicar secuencialmente
- Dos operaciones en secuencia me dan otra nueva operación de simetría (clausura de la *ley de composición interna*)
- Las operaciones forman una estructura algebraica llamada "Grupo"

$\Downarrow$

Grupo de simetría

Simetría como invarianza

- Para que el arreglo sea invariante el sistema debe ser infinito **(sin borde: ¡ideal!)**
- Puesto que el sistema no varía bajo las operaciones de simetría las puedo aplicar secuencialmente
- Dos operaciones en secuencia me dan otra nueva operación de simetría (clausura de la *ley de composición interna*)
- Las operaciones forman una estructura algebraica llamada "Grupo"

$$\Downarrow$$

Grupo de simetría

Simetría como invarianza

- Para que el arreglo sea invariante el sistema debe ser infinito **(sin borde: ¡ideal!)**
- Puesto que el sistema no varía bajo las operaciones de simetría las puedo aplicar secuencialmente
- Dos operaciones en secuencia me dan otra nueva operación de simetría (clausura de la *ley de composición interna*)
- Las operaciones forman una estructura algebraica llamada "Grupo"

$$\Downarrow$$

Grupo de simetría

Grupos de simetría cristalográficos

- Las posibles combinaciones de rotaciones, reflexiones y translaciones que dejan invariantes un sistema cristalino infinito generan distintos tipos de grupos de simetría.
- Se llaman los **GRUPOS ESPACIALES** y contienen infinitas operaciones
- Se pueden construir 230 diferentes
- Usando las operaciones de estos grupos todo cristal infinito se puede construir a partir de un conjunto finito de átomos.
- Los cristales se clasifican de acuerdo a sus Grupos de simetría cristalográficos

Grupos de simetría cristalográficos

- Las posibles combinaciones de rotaciones, reflexiones y translaciones que dejan invariantes un sistema cristalino infinito generan distintos tipos de grupos de simetría.
- Se llaman los **GRUPOS ESPACIALES** y contienen infinitas operaciones
- Se pueden construir 230 diferentes
- Usando las operaciones de estos grupos todo cristal infinito se puede construir a partir de un conjunto finito de átomos.
- Los cristales se clasifican de acuerdo a sus Grupos de simetría cristalográficos

Grupos de simetría cristalográficos

- Las posibles combinaciones de rotaciones, reflexiones y translaciones que dejan invariantes un sistema cristalino infinito generan distintos tipos de grupos de simetría.
- Se llaman los **GRUPOS ESPACIALES** y contienen infinitas operaciones
- Se pueden construir 230 diferentes
- Usando las operaciones de estos grupos todo cristal infinito se puede construir a partir de un conjunto finito de átomos.
- Los cristales se clasifican de acuerdo a sus Grupos de simetría cristalográficos

Grupos de simetría cristalográficos

- Las posibles combinaciones de rotaciones, reflexiones y translaciones que dejan invariantes un sistema cristalino infinito generan distintos tipos de grupos de simetría.
- Se llaman los **GRUPOS ESPACIALES** y contienen infinitas operaciones
- Se pueden construir 230 diferentes
- Usando las operaciones de estos grupos todo cristal infinito se puede construir a partir de un conjunto finito de átomos.
- Los cristales se clasifican de acuerdo a sus Grupos de simetría cristalográficos

Grupos de simetría cristalográficos

- Las posibles combinaciones de rotaciones, reflexiones y translaciones que dejan invariantes un sistema cristalino infinito generan distintos tipos de grupos de simetría.
- Se llaman los **GRUPOS ESPACIALES** y contienen infinitas operaciones
- Se pueden construir 230 diferentes
- Usando las operaciones de estos grupos todo cristal infinito se puede construir a partir de un conjunto finito de átomos.
- Los cristales se clasifican de acuerdo a sus Grupos de simetría cristalográficos

Esquema de la charla

Modelado computacional de los cristales

- El modelo periódico para cristales es infinito
  - Pero toda su información está contenida en un subconjunto finito (y generalmente pequeño) de átomos → unidad asimétrica
- El número de operaciones de simetría para construir el modelo es infinito
  - Pero un número discreto de operaciones junto con su ley de composición interna basta para generar el conjunto completo
- ¿Es posible simplificar el estudio computacional de estos materiales aprovechando estas propiedades?

Modelado computacional de los cristales

- El modelo periódico para cristales es infinito
  - Pero toda su información está contenida en un subconjunto finito (y generalmente pequeño) de átomos → unidad asimétrica
- El número de operaciones de simetría para construir el modelo es infinito
  - Pero un número discreto de operaciones junto con su ley de composición interna basta para generar el conjunto completo
- ¿Es posible simplificar el estudio computacional de estos materiales aprovechando estas propiedades?

Modelado computacional de los cristales

- El modelo periódico para cristales es infinito
  - Pero toda su información está contenida en un subconjunto finito (y generalmente pequeño) de átomos → unidad asimétrica
- El número de operaciones de simetría para construir el modelo es infinito
  - Pero un número discreto de operaciones junto con su ley de composición interna basta para generar el conjunto completo
- ¿Es posible simplificar el estudio computacional de estos materiales aprovechando estas propiedades?

Modelado computacional de los cristales

- El modelo periódico para cristales es infinito
  - Pero toda su información está contenida en un subconjunto finito (y generalmente pequeño) de átomos → unidad asimétrica
- El número de operaciones de simetría para construir el modelo es infinito
  - Pero un número discreto de operaciones junto con su ley de composición interna basta para generar el conjunto completo
- ¿Es posible simplificar el estudio computacional de estos materiales aprovechando estas propiedades?

Modelado computacional de los cristales

- El modelo periódico para cristales es infinito
  - Pero toda su información está contenida en un subconjunto finito (y generalmente pequeño) de átomos → unidad asimétrica
- El número de operaciones de simetría para construir el modelo es infinito
  - Pero un número discreto de operaciones junto con su ley de composición interna basta para generar el conjunto completo
- ¿Es posible simplificar el estudio computacional de estos materiales aprovechando estas propiedades?

Modelado computacional de los cristales

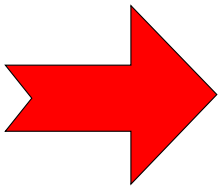
Esquema de aproximación

CRISTAL REAL
partícula macroscópica
(~10^{16} átomos)

Modelado computacional de los cristales

Esquema de aproximación

CRISTAL REAL
partícula macroscópica
(~10^{16} átomos)



CRISTAL INFINITO
modelo periódico–simétrico
(pocos grados de libertad)

Modelado computacional de los cristales

Esquema de aproximación

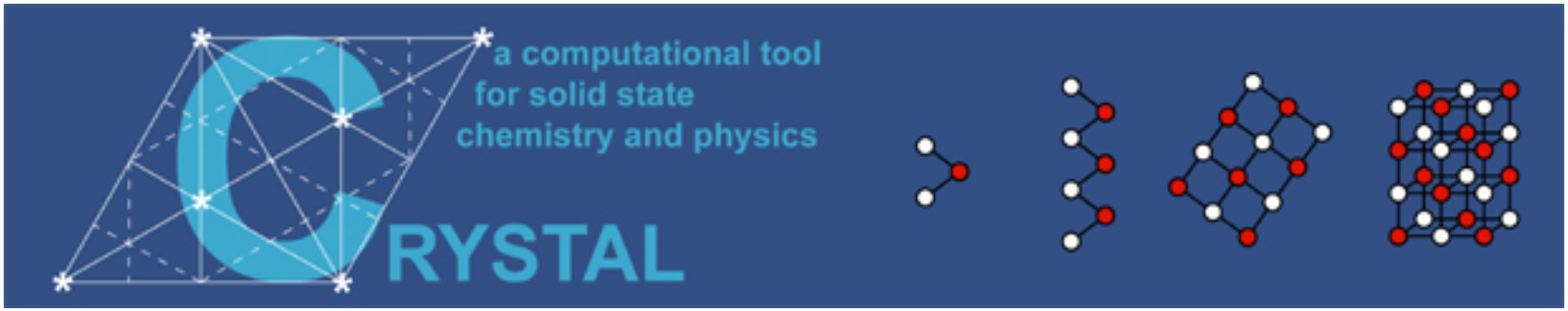
CRISTAL REAL
partícula macroscópica
(~10^{16} átomos)

CRISTAL INFINITO
modelo periódico–simétrico
(pocos grados de libertad)

CÁLCULO CUÁNTICO
núcleos+electrones
(factible gracias a la simetría)

El programa público CRYSTAL

Para el cálculo de las propiedades fisicoquímicas de cristales y sistemas con alta simetría



Versión actual: CRYSTAL14

Autores:

V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causá, Y. Nöel

información detallada: **http://www.crystal.unito.it**

Los 230 grupos cristalográficos...

...¿pueden tener cualquier combinación de operaciones puntuales y translacionales?

NO

- Está el **teorema de restricción cristalográfica**, que restringe las posibles operaciones puntuales en un sistema periódico en 3 dimensiones.
- Las operaciones puntuales deben dejar invariante el retículo. Es decir: **no pueden transformar un vector del retículo en otro que no sea también vector del retículo**. En caso contrario las operaciones puntuales no serían compatibles con las traslacionales.
- En concreto: solamente las operaciones de rotación de 60°, 90°, 120° y 180° [órdenes 6, 4 ,3, 2, resp.] garantizan esa invarianza.
- Con esta restricción, las operaciones puntuales pueden ser como máximo 48.

? **¿Es posible tener sólidos con más simetría puntual que un cristal?**

Los 230 grupos cristalográficos...

...¿pueden tener cualquier combinación de operaciones puntuales y translacionales?

NO

- Está el **teorema de restricción cristalográfica**, que restringe las posibles operaciones puntuales en un sistema periódico en 3 dimensiones.
- Las operaciones puntuales deben dejar invariante el retículo. Es decir: **no pueden transformar un vector del retículo en otro que no sea también vector del retículo**. En caso contrario las operaciones puntuales no serían compatibles con las traslacionales.
- En concreto: solamente las operaciones de rotación de 60°, 90°, 120° y 180° [órdenes 6, 4 ,3, 2, resp.] garantizan esa invarianza.
- Con esta restricción, las operaciones puntuales pueden ser como máximo 48.

? **¿Es posible tener sólidos con más simetría puntual que un cristal?**

Los 230 grupos cristalográficos...

...¿pueden tener cualquier combinación de operaciones puntuales y translacionales?

NO

- Está el **teorema de restricción cristalográfica**, que restringe las posibles operaciones puntuales en un sistema periódico en 3 dimensiones.
- Las operaciones puntuales deben dejar invariante el retículo. Es decir: **no pueden transformar un vector del retículo en otro que no sea también vector del retículo**. En caso contrario las operaciones puntuales no serían compatibles con las traslacionales.
- En concreto: solamente las operaciones de rotación de 60°, 90°, 120° y 180° [órdenes 6, 4 ,3, 2, resp.] garantizan esa invarianza.
- Con esta restricción, las operaciones puntuales pueden ser como máximo 48.

? **¿Es posible tener sólidos con más simetría puntual que un cristal?**

Los 230 grupos cristalográficos...

...¿pueden tener cualquier combinación de operaciones puntuales y translacionales?

NO

- Está el **teorema de restricción cristalográfica**, que restringe las posibles operaciones puntuales en un sistema periódico en 3 dimensiones.
- Las operaciones puntuales deben dejar invariante el retículo. Es decir: **no pueden transformar un vector del retículo en otro que no sea también vector del retículo**. En caso contrario las operaciones puntuales no serían compatibles con las traslacionales.
- En concreto: solamente las operaciones de rotación de 60°, 90°, 120° y 180° [órdenes 6, 4 ,3, 2, resp.] garantizan esa invarianza.
- Con esta restricción, las operaciones puntuales pueden ser como máximo 48.

? **¿Es posible tener sólidos con más simetría puntual que un cristal?**

Los 230 grupos cristalográficos...

...¿pueden tener cualquier combinación de operaciones puntuales y translacionales?

NO

- Está el **teorema de restricción cristalográfica**, que restringe las posibles operaciones puntuales en un sistema periódico en 3 dimensiones.
- Las operaciones puntuales deben dejar invariante el retículo. Es decir: **no pueden transformar un vector del retículo en otro que no sea también vector del retículo**. En caso contrario las operaciones puntuales no serían compatibles con las traslacionales.
- En concreto: solamente las operaciones de rotación de 60°, 90°, 120° y 180° [órdenes 6, 4 ,3, 2, resp.] garantizan esa invarianza.
- Con esta restricción, las operaciones puntuales pueden ser como máximo 48.

? **¿Es posible tener sólidos con más simetría puntual que un cristal?**

Los 230 grupos cristalográficos...

...¿pueden tener cualquier combinación de operaciones puntuales y translacionales?

NO

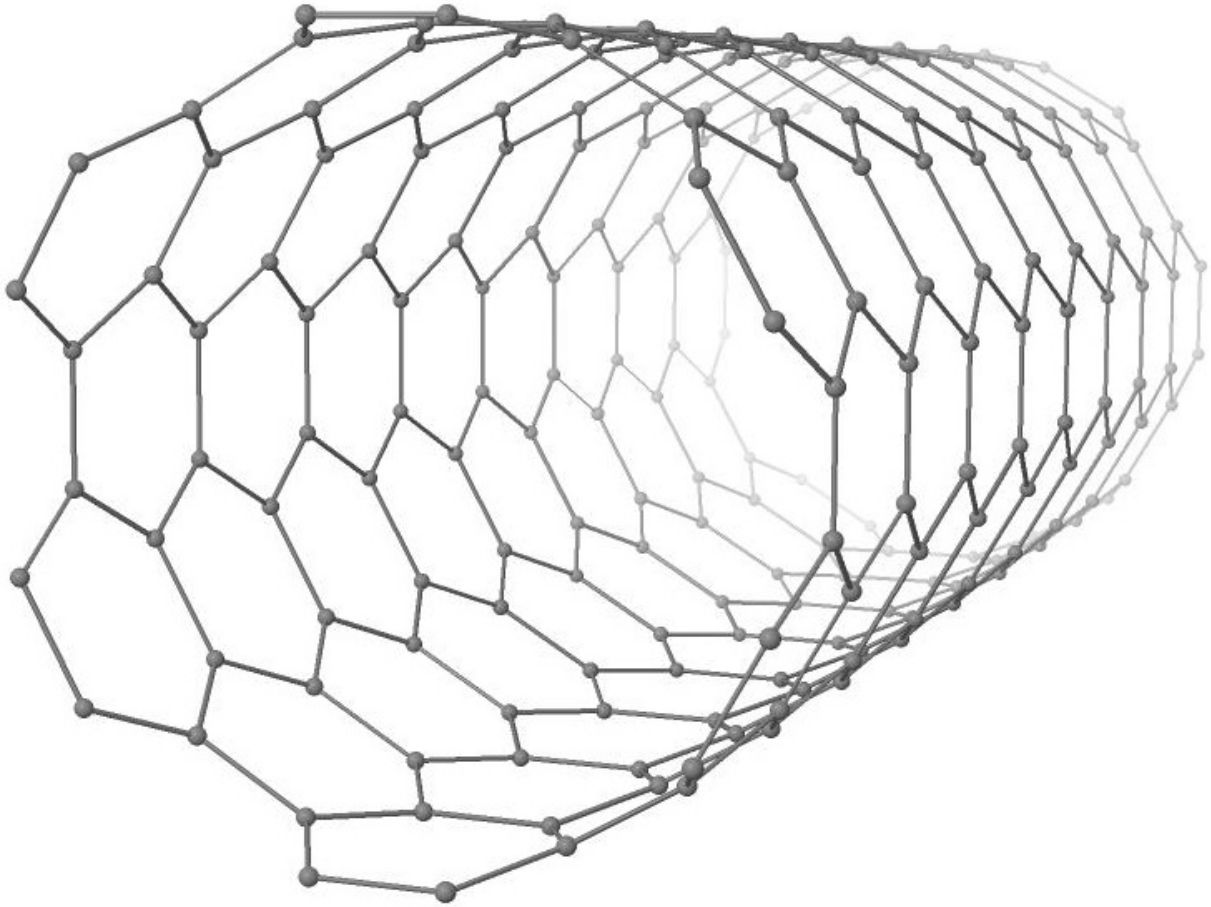
- Está el **teorema de restricción cristalográfica**, que restringe las posibles operaciones puntuales en un sistema periódico en 3 dimensiones.
- Las operaciones puntuales deben dejar invariante el retículo. Es decir: **no pueden transformar un vector del retículo en otro que no sea también vector del retículo**. En caso contrario las operaciones puntuales no serían compatibles con las traslacionales.
- En concreto: solamente las operaciones de rotación de 60°, 90°, 120° y 180° [órdenes 6, 4 ,3, 2, resp.] garantizan esa invarianza.
- Con esta restricción, las operaciones puntuales pueden ser como máximo 48.

? **¿Es posible tener sólidos con más simetría puntual que un cristal?**

Esquema de la charla

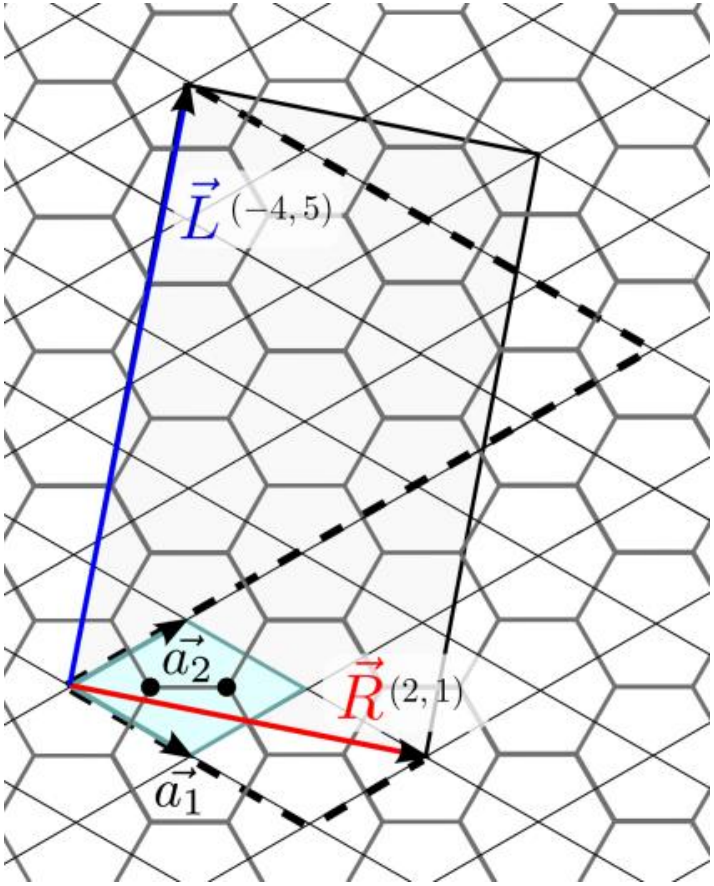
Nanotubos

Un nanotubo de carbono



El equivalente plano

Grafeno



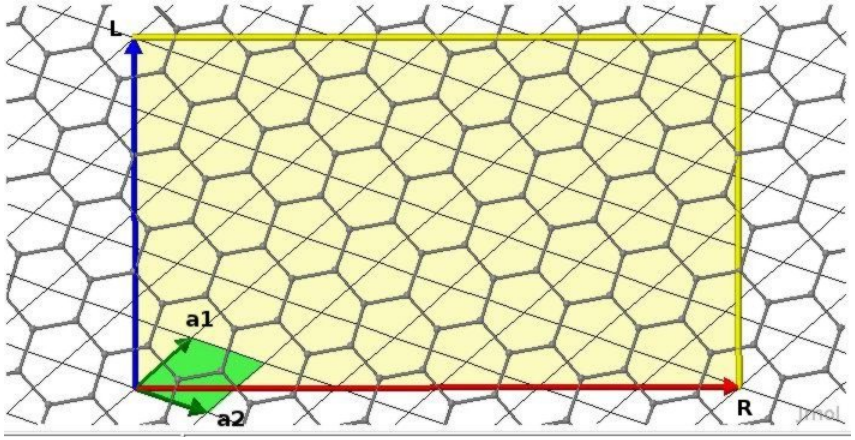
La construcción a partir del grafeno

Construcción del nanotubo $(2, 1)$ desde la monolámina del grafito. Los átomos de Carbono en la celda primitiva están en negro y $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ son los vectores del retículo del grafeno. El vector de enrollamiento $\vec{R}$ es $2\vec{a}_1 + \vec{a}_2$. $\vec{L}$ es el vector de translación a lo largo del tubo (es normal a $\vec{R}$) $\vec{L} = -4\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2$

Nanotubos

En general...

El menor vector del retículo perpendicular a $\vec{R}$:
$\vec{L} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2$

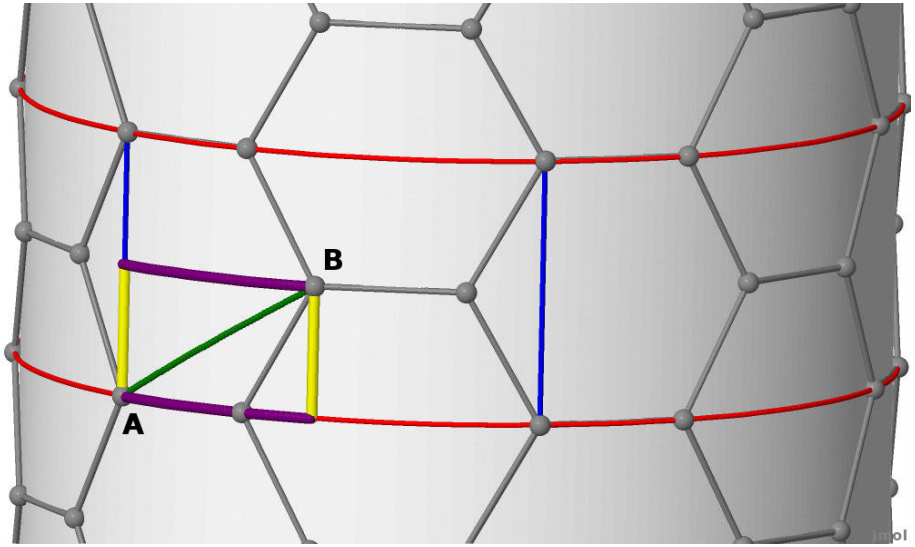


$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ Dirección de enrollamiento
$2\pi|R|$: circunferencia del nanotubo

(n_1, n_2) define el nanotubo

Esquema de la charla

Simetría Helical

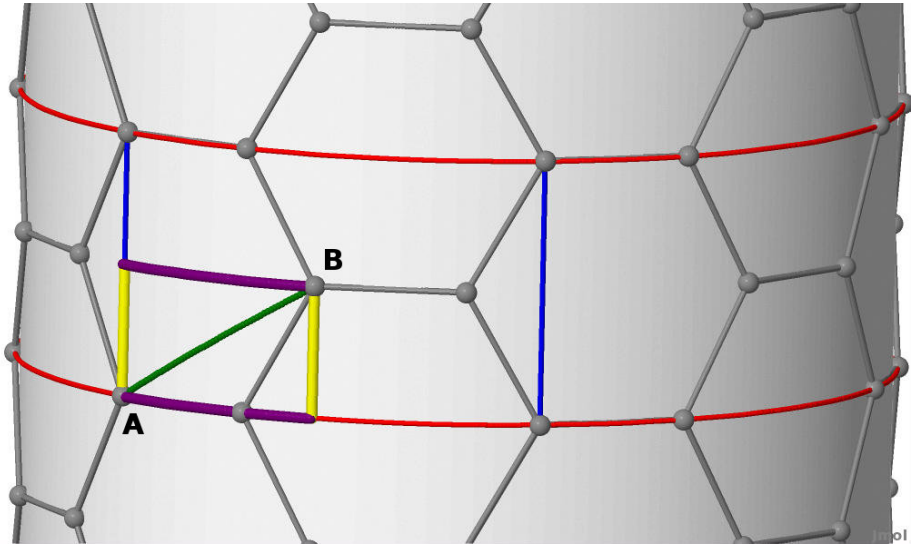


De A a B:

- Una rotación de 30° (violeta)
- una translación (amarilla) de la mitad del período longitudinal (azul)

$\longrightarrow$ roto-traslación

Simetría Helical



De A a B:

- Una rotación de 30° (violeta)
- una translación (amarilla) de la mitad del período longitudinal (azul)

$\longrightarrow$ roto-traslación

Simetría de los nanotubos

- No hay restricción respecto al número y orden (ángulo de rotación) de operadores puntuales

  (no vale el teorema de restricción cristalográfica)

- Sí la hay respecto al tipo de operación:

  - Los ejes de rotación son siempre ejes de simetría de la estructura
  - Hay dos tipos de ejes: simples y helicoidales

Simetría de los nanotubos

- No hay restricción respecto al número y orden (ángulo de rotación) de operadores puntuales

  (no vale el teorema de restricción cristalográfica)

- Sí la hay respecto al tipo de operación:

  - Los ejes de rotación son siempre ejes de simetría de la estructura
  - Hay dos tipos de ejes: simples y helicoidales

Simetría de los nanotubos

- No hay restricción respecto al número y orden (ángulo de rotación) de operadores puntuales

  (no vale el teorema de restricción cristalográfica)

- Sí la hay respecto al tipo de operación:
  - Sólo hay dos tipos de operaciones: rotaciones y traslaciones
  - Sólo operaciones
  - Hay que ver la relación entre ambas operaciones

Simetría de los nanotubos

- No hay restricción respecto al número y orden (ángulo de rotación) de operadores puntuales

  (no vale el teorema de restricción cristalográfica)
- Sí la hay respecto al tipo de operación:
  - Sólo pueden ser roto-traslaciones de cualquier ángulo cuyo eje es el eje del tubo
  - Planos de reflexión que contienen el eje del tubo

Simetría de los nanotubos

- No hay restricción respecto al número y orden (ángulo de rotación) de operadores puntuales

  (no vale el teorema de restricción cristalográfica)
- Sí la hay respecto al tipo de operación:
  - Sólo pueden ser roto-traslaciones de cualquier ángulo cuyo eje es el eje del tubo
  - Planos de reflexión que contienen el eje del tubo

Simetría de los nanotubos

- No hay restricción respecto al número y orden (ángulo de rotación) de operadores puntuales

  (no vale el teorema de restricción cristalográfica)
- Sí la hay respecto al tipo de operación:
  - Sólo pueden ser roto-traslaciones de cualquier ángulo cuyo eje es el eje del tubo
  - Planos de reflexión que contienen el eje del tubo

Nanotubos inorgánicos naturales

Asbesto “blanco”

- ★ Lizardita (filosilicato: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)
  - capa octaédrica tipo brucita (octaedros MgO_6) $a = 5.43$ Å
  - capa tetraédrica (tetraedros SiO_4 formando motivo hexagonal) $a = 5.32$ Å
- ★ discordancia entre capas $\longrightarrow$ se curva

Nanotubos inorgánicos naturales

Asbesto “blanco”

- ★ Lizardita (filosilicato: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)
  - capa octaédrica tipo brucita (octaedros MgO_6) $a = 5.43$ Å
  - capa tetraédrica (tetraedros SiO_4 formando motivo hexagonal) $a = 5.32$ Å
- ★ discordancia entre capas $\longrightarrow$ se curva

Nanotubos inorgánicos naturales

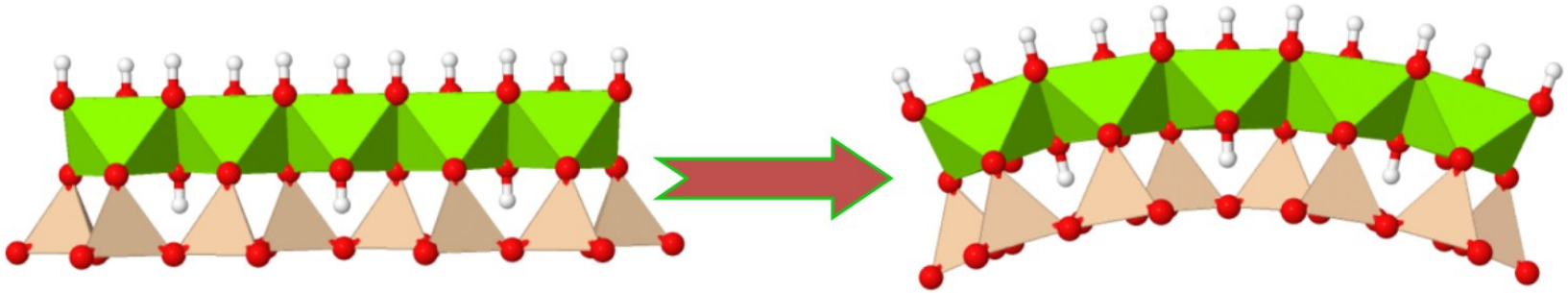
Asbesto “blanco”

- ★ Lizardita (filosilicato: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)
  - capa octaédrica tipo brucita (octaedros MgO_6) $a = 5.43$ Å
  - capa tetraédrica (tetraedros SiO_4 formando motivo hexagonal) $a = 5.32$ Å
- ★ discordancia entre capas $\rightarrow$ se curva

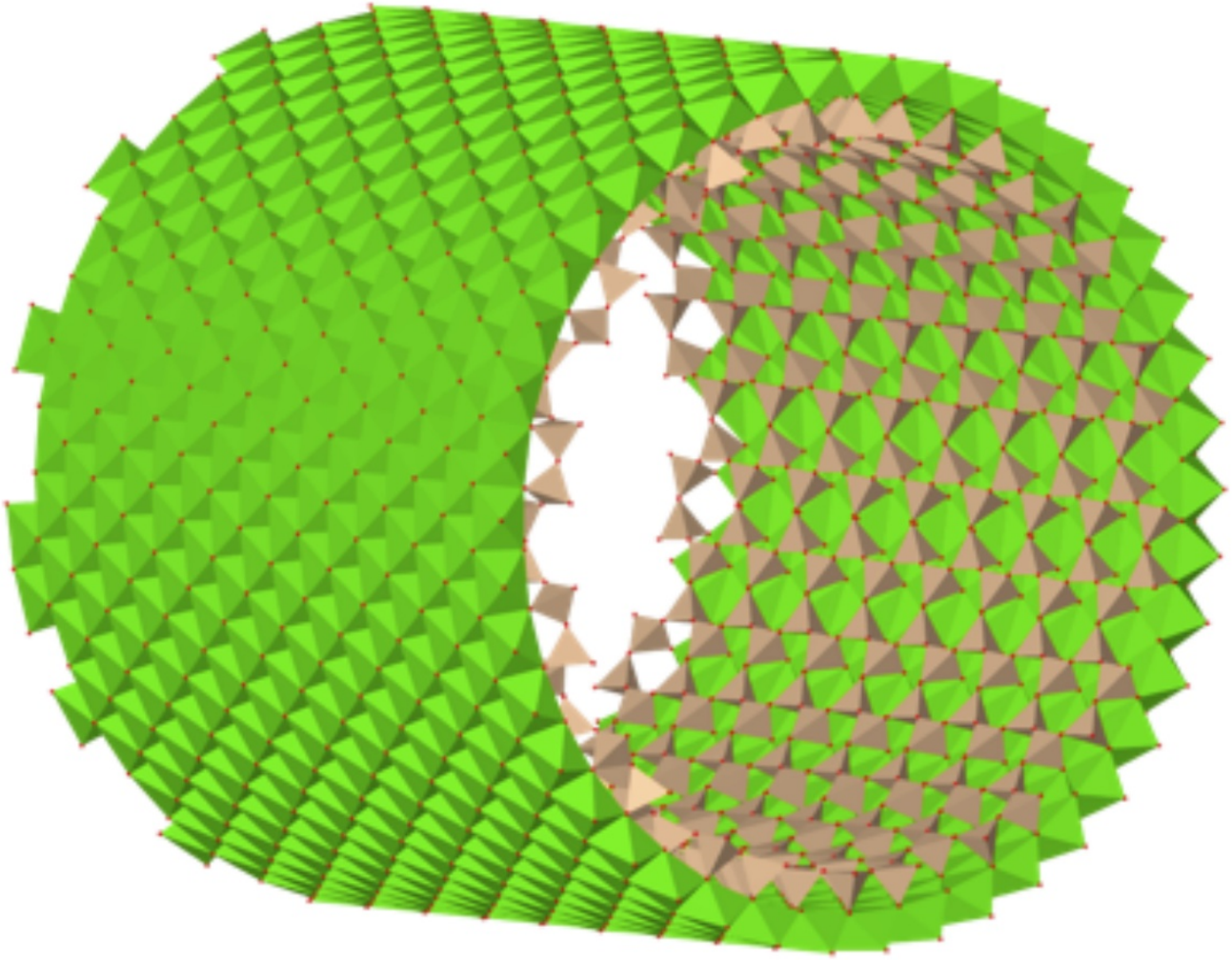
Nanotubos inorgánicos naturales

Asbesto “blanco”

- ★ Lizardita (filosilicato: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)
  - capa octaédrica tipo brucita (octaedros MgO_6) $a = 5.43$ Å
  - capa tetraédrica (tetraedros SiO_4 formando motivo hexagonal) $a = 5.32$ Å
- ★ discordancia entre capas$\rightarrow$ se curva



Fibra de Crisotilo (Asbesto blanco)



Cálculo de Crisotilo con CRYSTAL

Costo computacional (tiempo en segundos). Uso intensivo de la simetría

	ATOMS	AOs	SymOp	t(biel)	t(F+P)	t(DFT)	**t(SCF)**	**t(grad)**
slab	**18**	**236**	**1**	**949.0**	**0.8**	**80.5**	**1033**	**9801**
(14,-14)	504	6'608	28	1210.1	98.8	111.3	1453	11436
(19,-19)	720	8'968	38	1272.5	205.4	115.1	1638	11691
(24,-24)	**864**	**11'328**	**48**	**1330.0**	**385.4**	**129.2**	**1901**	**12025**

Calculos muy rápidos independientemente del número de átomos

Esquema de la charla

Simetría puntual vs translacional

- Nanotubos: se pudo aumentar el número de operaciones de simetría puntual a costa de perder operaciones translacionales (hay que limitarse a una dirección de periodicidad)
- ¿Es posible aumentar incluso más el número de operaciones puntuales eliminando las de translación sin perder el carácter infinito del modelo?
- Podría serlo si las operaciones forman una estructura distinta del **grupo**
- Vamos a ver como . . .

Simetría puntual vs translacional

- Nanotubos: se pudo aumentar el número de operaciones de simetría puntual a costa de perder operaciones translacionales (hay que limitarse a una dirección de periodicidad)
- ¿Es posible aumentar incluso más el número de operaciones puntuales eliminando las de translación sin perder el carácter infinito del modelo?
- Podría serlo si las operaciones forman una estructura distinta del **grupo**
- Vamos a ver como . . .

Simetría puntual vs translacional

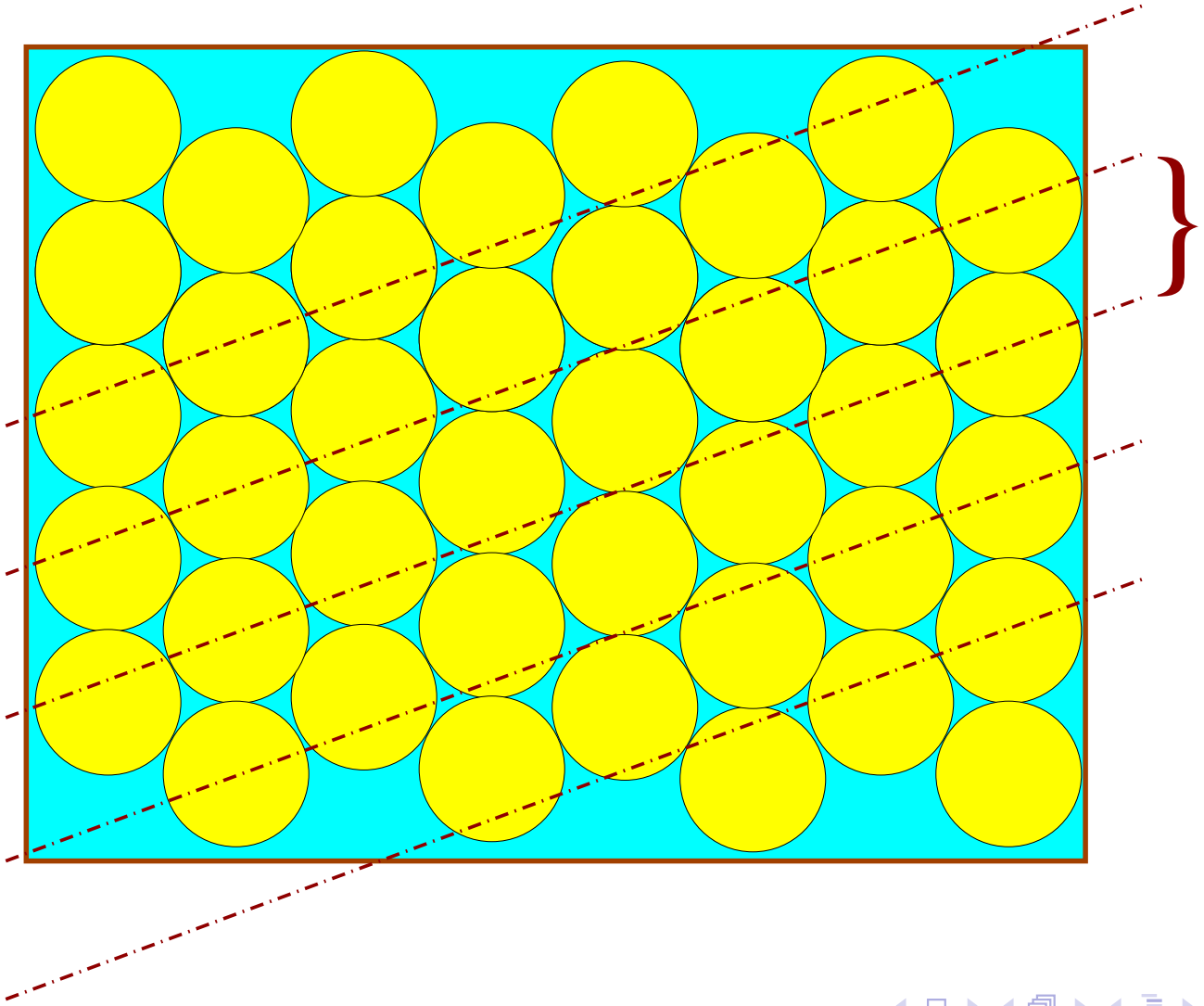
- Nanotubos: se pudo aumentar el número de operaciones de simetría puntual a costa de perder operaciones translacionales (hay que limitarse a una dirección de periodicidad)
- ¿Es posible aumentar incluso más el número de operaciones puntuales eliminando las de translación sin perder el carácter infinito del modelo?
- Podría serlo si las operaciones forman una estructura distinta del **grupo**
- Vamos a ver como . . .

Simetría puntual vs translacional

- Nanotubos: se pudo aumentar el número de operaciones de simetría puntual a costa de perder operaciones translacionales (hay que limitarse a una dirección de periodicidad)
- ¿Es posible aumentar incluso más el número de operaciones puntuales eliminando las de translación sin perder el carácter infinito del modelo?
- Podría serlo si las operaciones forman una estructura distinta del **grupo**
- Vamos a ver como . . .

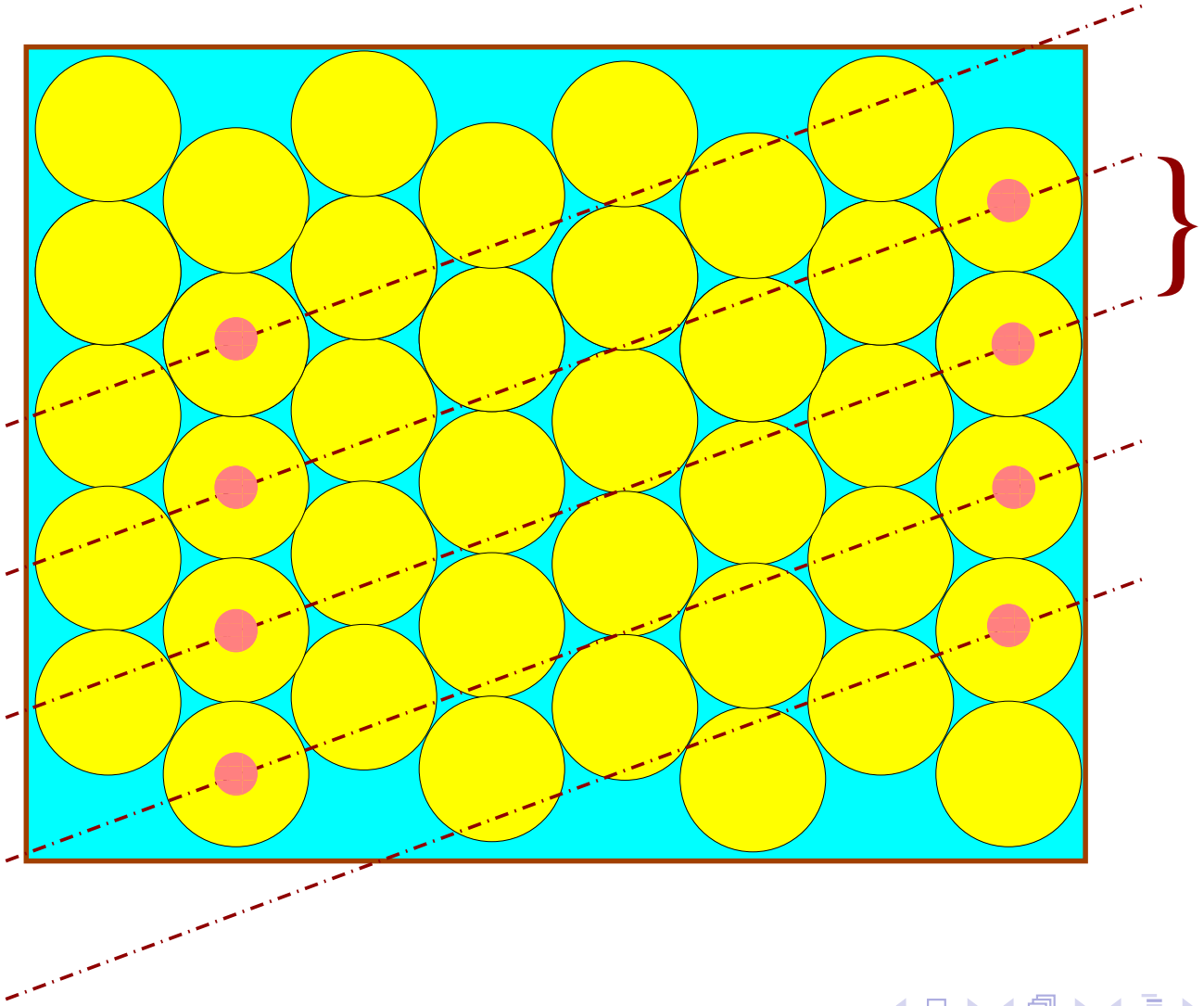
Patrones de difracción cristalográficos

Planos de Miller



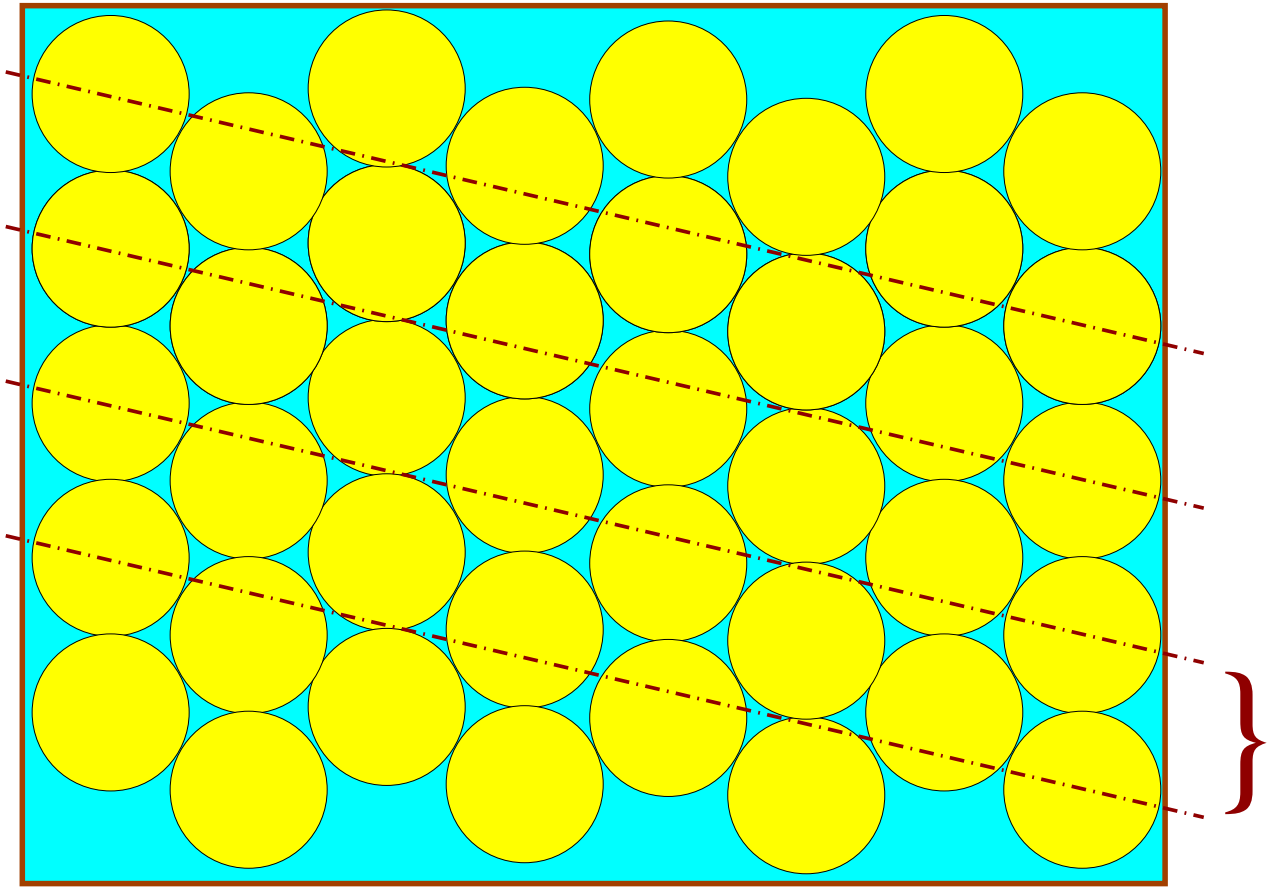
Patrones de difracción cristalográficos

Planos de Miller



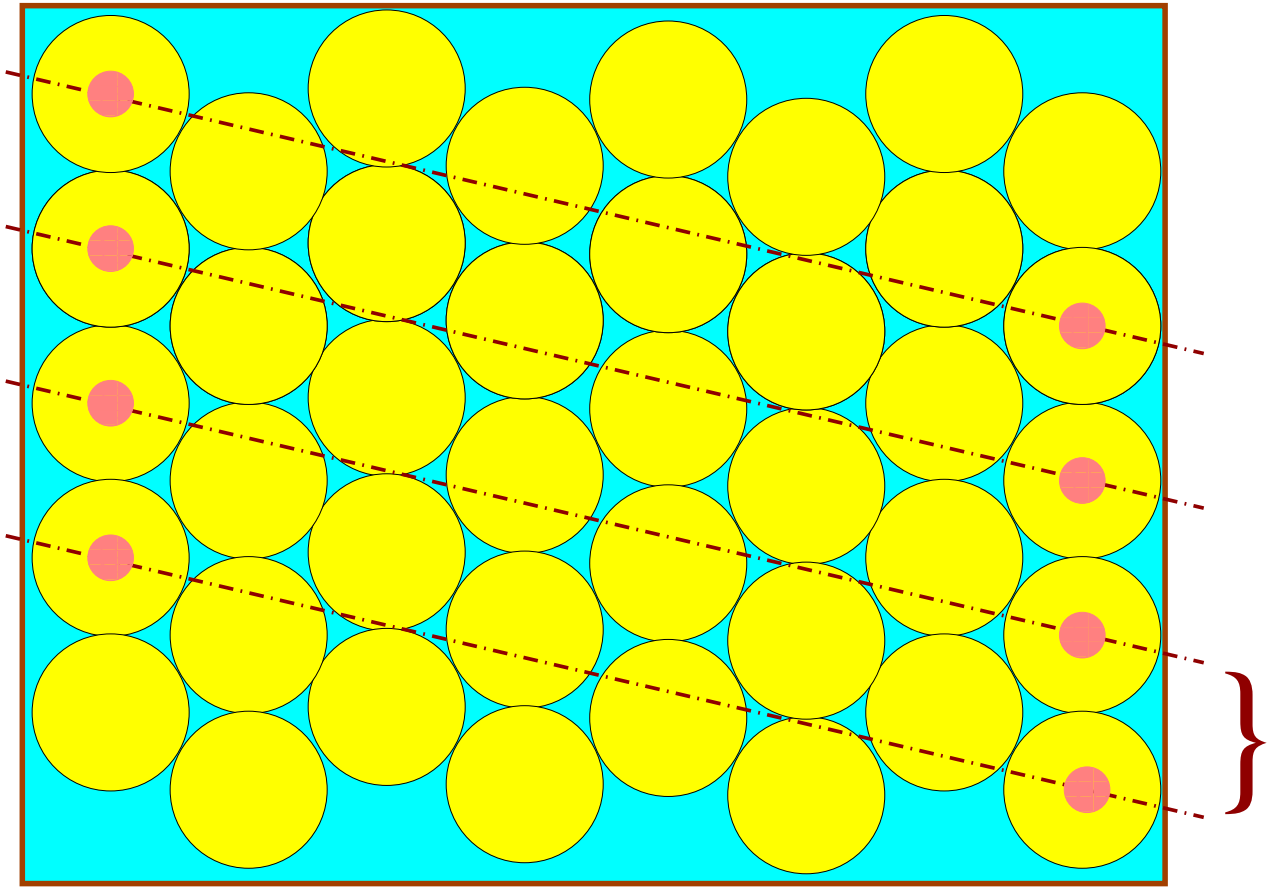
Patrones de difracción cristalográficos

Planos de Miller



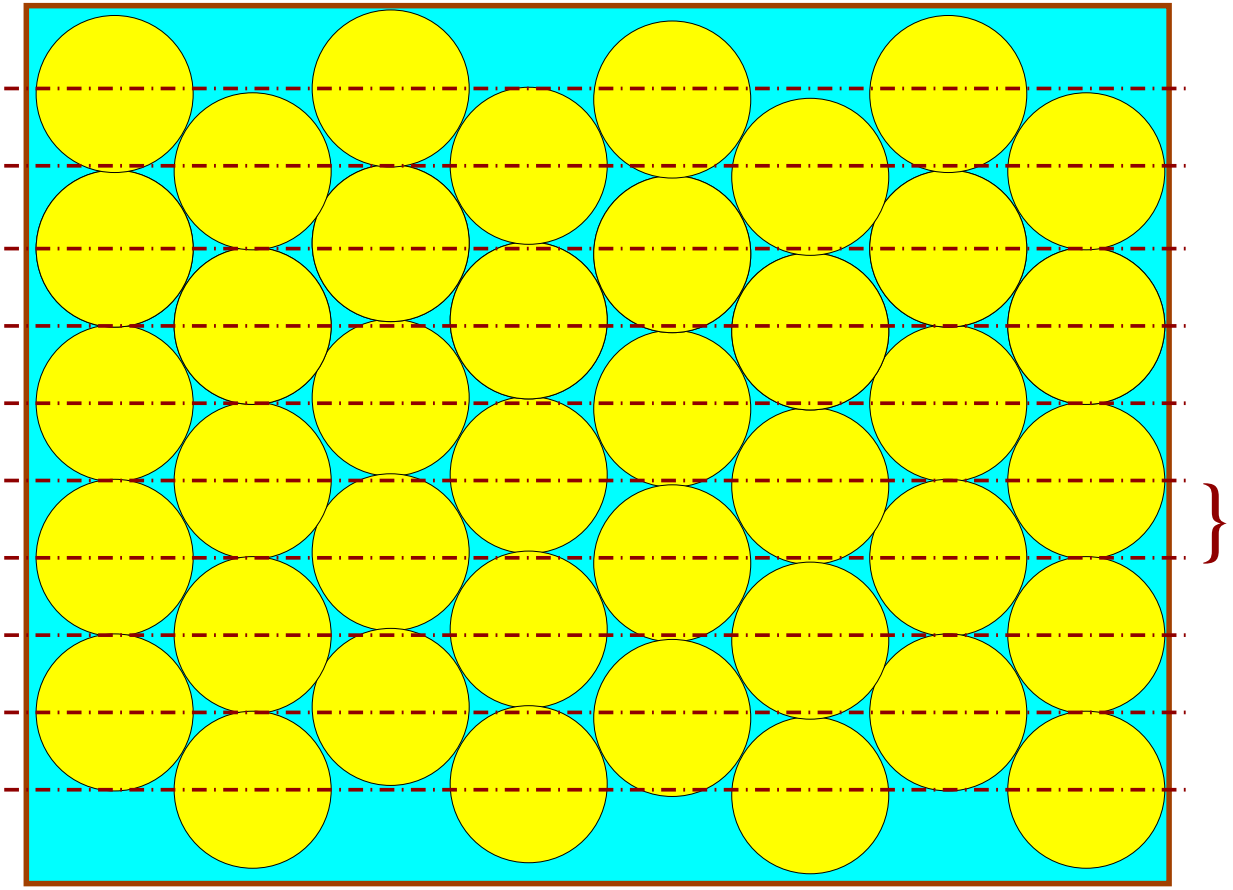
Patrones de difracción cristalográficos

Planos de Miller



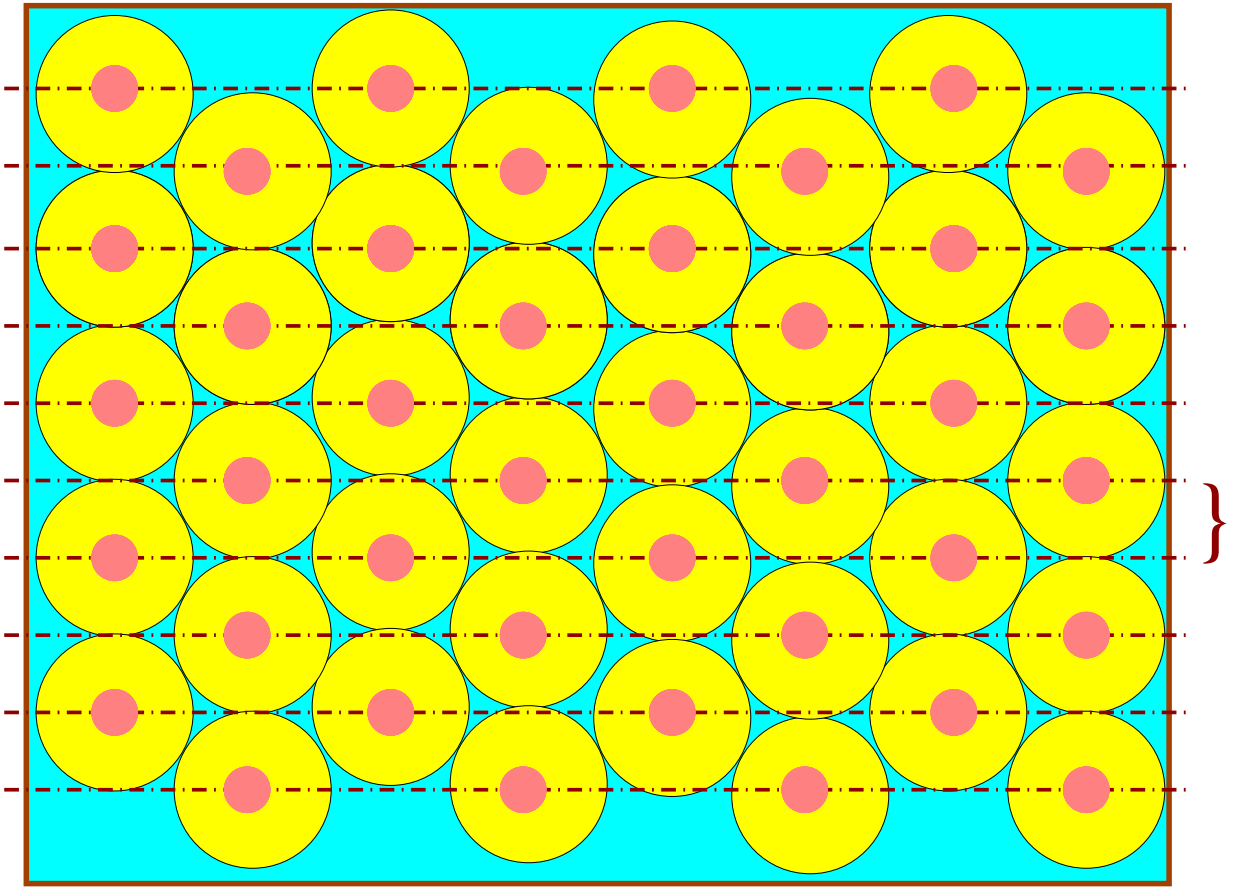
Patrones de difracción cristalográficos

Planos de Miller



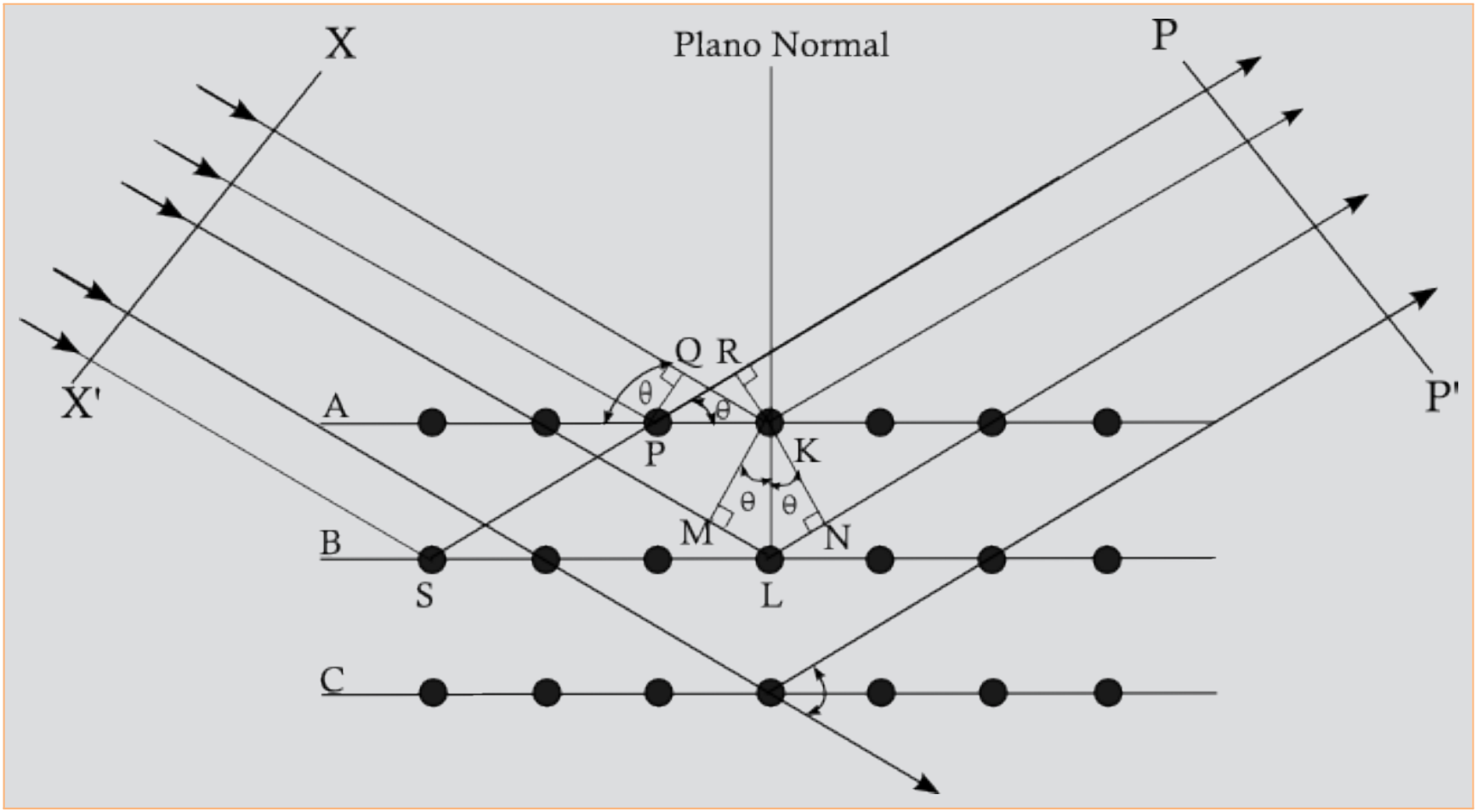
Patrones de difracción cristalográficos

Planos de Miller



Patrones de difracción cristalográficos

Ley de Bragg: Rayos X o haces de neutrones



Patrones de difracción cristalográficos

- ★ Según el ángulo de incidencia y la separación de los planos hay interferencia constructiva/destructiva
- ★ Patrón característico para cada cristal
- ★ Si hay operaciones de simetría de rotación aparecen distancias interplanares equivalentes a ángulos de incidencia típicos
- ★ Examinando el patrón de difracción se puede saber qué tipos de operación de rotación tiene la simetría
- ⇑ ! En contra de la ley de restricción cristalográfica, en 1984 Dan Shetchman (Nobel Química 2011) observó en un experimento de difracción un material con rotaciones de simetría correspondientes a un icosaedro (de orden 5 [72°])

Patrones de difracción cristalográficos

- ★ Según el ángulo de incidencia y la separación de los planos hay interferencia constructiva/destructiva
- ★ Patrón característico para cada cristal
- ★ Si hay operaciones de simetría de rotación aparecen distancias interplanares equivalentes a ángulos de incidencia típicos
- ★ Examinando el patrón de difracción se puede saber qué tipos de operación de rotación tiene la simetría
- ⇑ ! En contra de la ley de restricción cristalográfica, en 1984 Dan Shetchman (Nobel Química 2011) observó en un experimento de difracción un material con rotaciones de simetría correspondientes a un icosaedro (de orden 5 [72°])

Patrones de difracción cristalográficos

- ★ Según el ángulo de incidencia y la separación de los planos hay interferencia constructiva/destructiva
- ★ Patrón característico para cada cristal
- ★ Si hay operaciones de simetría de rotación aparecen distancias interplanares equivalentes a ángulos de incidencia típicos
- ★ Examinando el patrón de difracción se puede saber qué tipos de operación de rotación tiene la simetría
- ⇑ ! En contra de la ley de restricción cristalográfica, en 1984 Dan Shetchman (Nobel Química 2011) observó en un experimento de difracción un material con rotaciones de simetría correspondientes a un icosaedro (de orden 5 [72°])

Patrones de difracción cristalográficos

- ★ Según el ángulo de incidencia y la separación de los planos hay interferencia constructiva/destructiva
- ★ Patrón característico para cada cristal
- ★ Si hay operaciones de simetría de rotación aparecen distancias interplanares equivalentes a ángulos de incidencia típicos
- ★ Examinando el patrón de difracción se puede saber qué tipos de operación de rotación tiene la simetría
- ⇑ ! En contra de la ley de restricción cristalográfica, en 1984 Dan Shetchman (Nobel Química 2011) observó en un experimento de difracción un material con rotaciones de simetría correspondientes a un icosaedro (de orden 5 [72°])

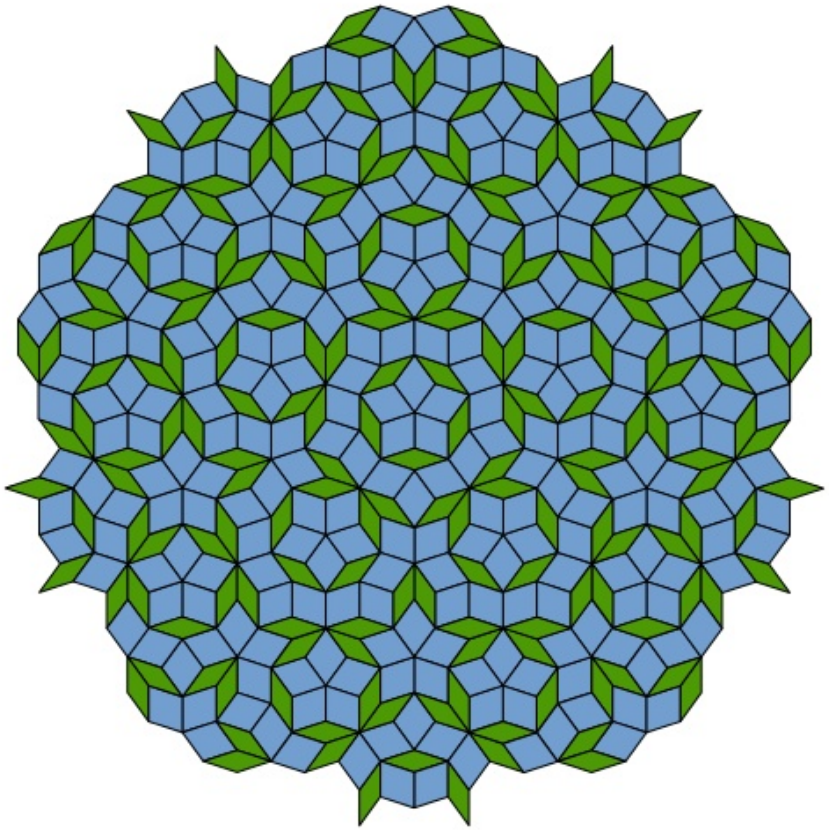
Patrones de difracción cristalográficos

- ★ Según el ángulo de incidencia y la separación de los planos hay interferencia constructiva/destructiva
- ★ Patrón característico para cada cristal
- ★ Si hay operaciones de simetría de rotación aparecen distancias interplanares equivalentes a ángulos de incidencia típicos
- ★ Examinando el patrón de difracción se puede saber qué tipos de operación de rotación tiene la simetría
- ⇑ ! En contra de la ley de restricción cristalográfica, en 1984 Dan Shetchman (Nobel Química 2011) observó en un experimento de difracción un material con rotaciones de simetría correspondientes a un icosaedro (de orden 5 [72°])

Esquema de la charla

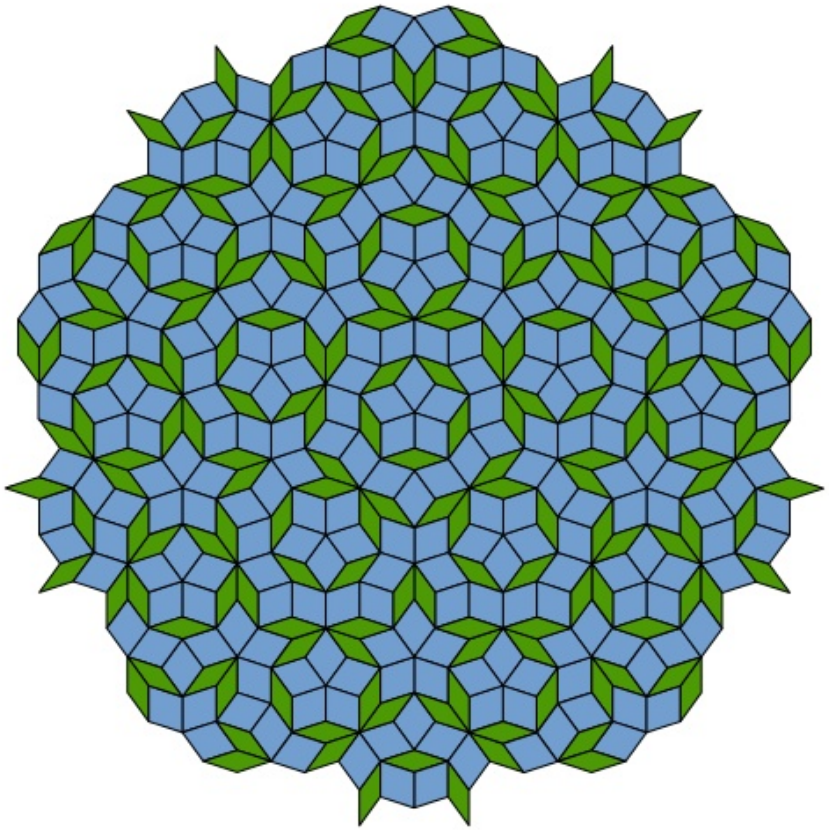
Teselación de Penrose, año 1974

Arreglo periódico, ¿única manera de cubrir un espacio infinito?



Teselación de Penrose, año 1974

Arreglo periódico, ¿única manera de cubrir un espacio infinito?



Con dos tipos de teselas se puede cubrir aperiódicamente un espacio bidimensional

Teselación islámica

Detalle mezquita en Isfahan (Irán) año 1453

Una manera aperiódica de cubrir el espacio

- En vez de tener **unidades asimétricas** hablamos de "**teselas**" que pueden ser de dos o más tipos
- Se pueden usar las teselas como unidades de recubrimiento combinándolas de modo no periódico pero satisfaciendo una ley definida en la que se establecen ciertas relaciones de simetría
- Las operaciones de simetría ya no forman **grupo** sino **grupoide** es decir: la aplicación secuencial de dos operaciones de simetría puede no dar otra operación de simetría (ley de composición interna abierta).

Una manera aperiódica de cubrir el espacio

- En vez de tener **unidades asimétricas** hablamos de "**teselas**" que pueden ser de dos o más tipos
- Se pueden usar las teselas como unidades de recubrimiento combinándolas de modo no periódico pero satisfaciendo una ley definida en la que se establecen ciertas relaciones de simetría
- Las operaciones de simetría ya no forman **grupo** sino **grupoide** es decir: la aplicación secuencial de dos operaciones de simetría puede no dar otra operación de simetría (ley de composición interna abierta).

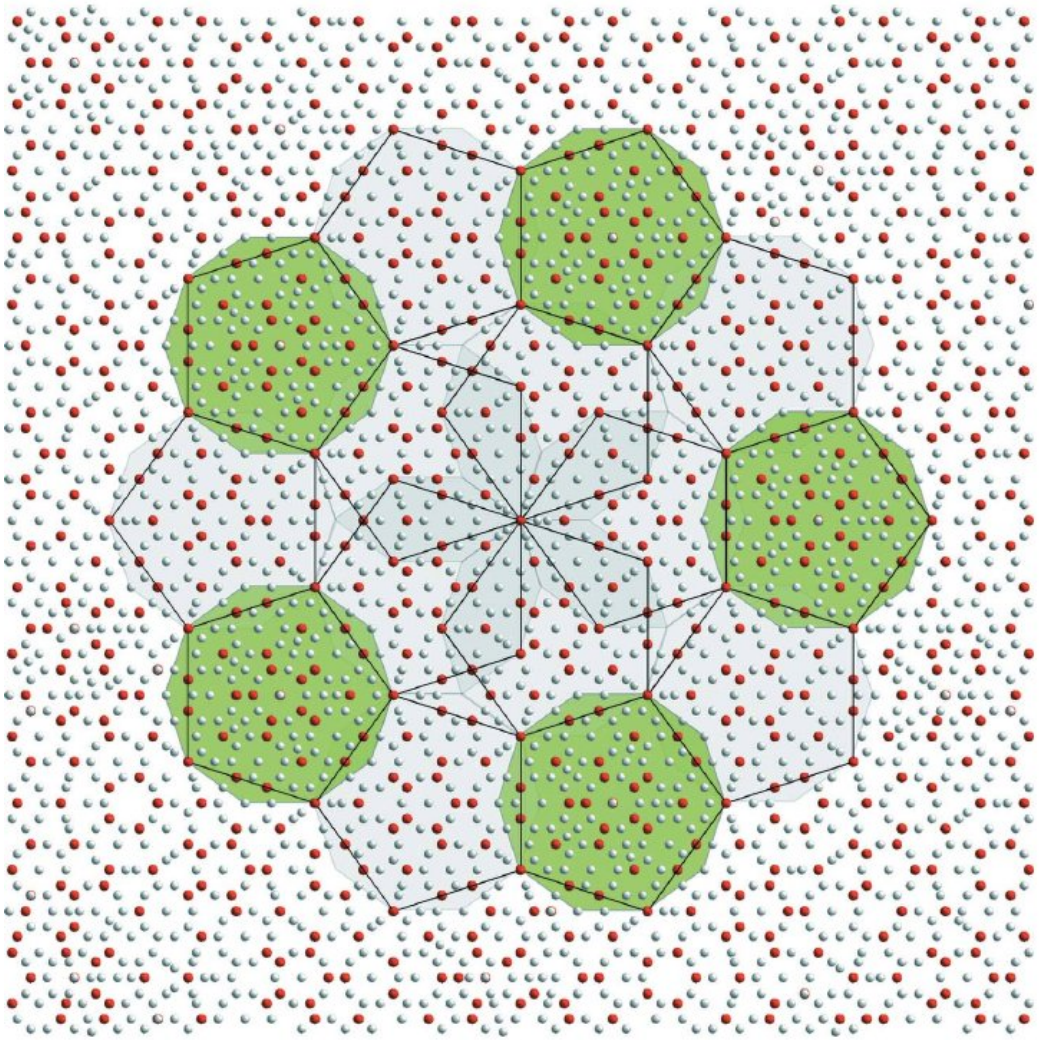
Una manera aperiódica de cubrir el espacio

- En vez de tener **unidades asimétricas** hablamos de "**teselas**" que pueden ser de dos o más tipos
- Se pueden usar las teselas como unidades de recubrimiento combinándolas de modo no periódico pero satisfaciendo una ley definida en la que se establecen ciertas relaciones de simetría
- Las operaciones de simetría ya no forman **grupo** sino **grupoide** es decir: la aplicación secuencial de dos operaciones de simetría puede no dar otra operación de simetría (ley de composición interna abierta).

Esquema de la charla

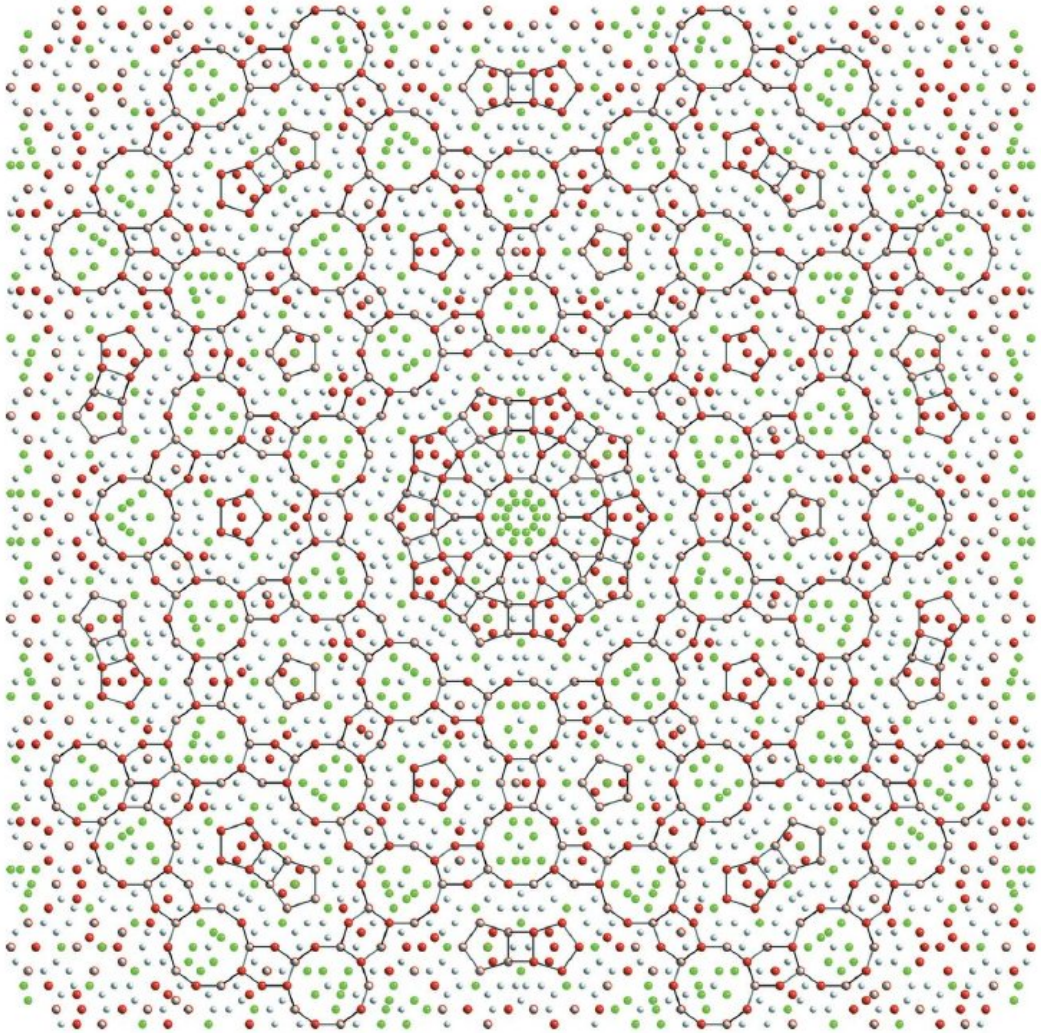
Aleaciones cuasiperiódicas con Al

Plano selecto de *d*-Al-Co-Ni (decagonal)



Aleaciones cuasiperiódicas con Al

Plano selecto de *i*-Al-Cu-Fe (icosahédrico)



Perspectivas en la modelación de cuasi-cristales

Métodos para el cálculo de sus propiedades

- La pérdida de la *clausura* de la ley de composición, y por tanto de la condición de **grupo**, impide la aplicación de todas las facilidades de la *teoría de grupos*
- A los efectos computacionales se puede seguir aprovechando que hay **equivalencias** entre distintas partes del sistema
- En el código CRYSTAL ya se aprovechan automáticamente las equivalencias por simetría en muchas partes del cálculo
- Estamos trabajando en la extensión de estos algoritmos para poder calcular cuasi-cristales

Perspectivas en la modelación de cuasi-cristales

Métodos para el cálculo de sus propiedades

- La pérdida de la *clausura* de la ley de composición, y por tanto de la condición de **grupo**, impide la aplicación de todas las facilidades de la *teoría de grupos*
- A los efectos computacionales se puede seguir aprovechando que hay **equivalencias** entre distintas partes del sistema
- En el código CRYSTAL ya se aprovechan automáticamente las equivalencias por simetría en muchas partes del cálculo
- Estamos trabajando en la extensión de estos algoritmos para poder calcular cuasi-cristales

Perspectivas en la modelación de cuasi-cristales

Métodos para el cálculo de sus propiedades

- La pérdida de la *clausura* de la ley de composición, y por tanto de la condición de **grupo**, impide la aplicación de todas las facilidades de la *teoría de grupos*
- A los efectos computacionales se puede seguir aprovechando que hay **equivalencias** entre distintas partes del sistema
- En el código CRYSTAL ya se aprovechan automáticamente las equivalencias por simetría en muchas partes del cálculo
- Estamos trabajando en la extensión de estos algoritmos para poder calcular cuasi-cristales

Perspectivas en la modelación de cuasi-cristales

Métodos para el cálculo de sus propiedades

- La pérdida de la *clausura* de la ley de composición, y por tanto de la condición de **grupo**, impide la aplicación de todas las facilidades de la *teoría de grupos*
- A los efectos computacionales se puede seguir aprovechando que hay **equivalencias** entre distintas partes del sistema
- En el código CRYSTAL ya se aprovechan automáticamente las equivalencias por simetría en muchas partes del cálculo
- Estamos trabajando en la extensión de estos algoritmos para poder calcular cuasi-cristales