



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA.
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

TRABAJO DE FIN DE GRADO DE FÍSICA

“Zonas de Brillouin de los
Grupos de Capa”

Alumna: García Santos, Laura

Directora: de la Flor, Gemma

Curso académico: 2014/15

Codirector: Aroyo, Mois Ilia

Fecha: Junio 2015

© Laura García Santos, 2015

Índice

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 1 |
| 2. CONCEPTOS BÁSICOS | 3 |
| 2.1. GRUPOS ESPACIALES | 3 |
| 2.2. GRUPO ESPACIAL RECÍPROCO | 4 |
| 3. CONVENIOS EN LA CLASIFICACIÓN DE LOS VECTORES DE ONDA | 6 |
| 3.1. DOMINIOS MÍNIMOS | 6 |
| 3.2. POSICIONES DE WYCKOFF | 7 |
| 4. GRUPOS DE CAPA | 9 |
| 5. ZONAS DE BRILLOUIN DE LOS GRUPOS DE CAPA | 13 |
| 5.1. BILBAO CRYSTALLOGRAPHIC SERVER | 13 |
| 5.2. DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA | 14 |
| 5.2.1. Descripción de las tablas de los vectores de onda | 16 |
| 5.2.2. Descripción de las figuras | 20 |
| 6. EJEMPLOS | 23 |
| 6.1. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA $p11m$ (No. 4) | 23 |
| 6.2. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA $pmmm$ (No. 37) | 24 |
| 6.3. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA $c222$ (No. 22) | 26 |
| 6.4. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA $p4/m$ (No. 51) | 30 |
| 6.5. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA $p6/mmm$ (No. 80) | 32 |

| | |
|-----------------------|----|
| 7. CONCLUSIONES | 35 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA | 36 |

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los grupos de capa, también conocidos como grupos diperiódicos o de *layer*, son la herramienta necesaria a la hora de estudiar y describir cristales con estructura de capa o multicapa. Entre los materiales que poseen una estructura tipo capas se encuentran, por ejemplo, el grafito, las micas y los minerales de arcilla [9].

Materiales de estas características han suscitado un gran interés debido a sus propiedades, entre las cuales cabe destacar las propiedades multiferroicas y la superconductividad, y a sus posibles aplicaciones tecnológicas. La información cristalográfica de estos grupos se recoge en *International Tables for Crystallography* Volumen E: *Subperiodic Groups* [11], en adelante nos referiremos a él como *IT E*.

La teoría de las representaciones de los grupos de simetría forma la base matemática en la que se apoya el estudio de las propiedades de este tipo de materiales [17]. La determinación y la clasificación de las representaciones de los grupos cristalográficos se basa en el uso de los k -vectores, conocidos también como vectores de onda, de los grupos de capa y las respectivas zonas de Brillouin. Esta información se puede encontrar en la literatura, por ejemplo en *Character Tables and Compatibility Relations of The Eighty Layer Groups and Seventeen Plane Groups* [13], abreviado en lo siguiente como L&W, libro de referencia importante a lo largo de todo el trabajo. Precisamente, uno de los objetivos de este trabajo es el desarrollo de una base de datos con los k -vectores y las figuras de las zonas de Brillouin, para lo cual se emplea la teoría del espacio recíproco de los grupos espaciales y, con ella, se llega a una clasificación de los grupos recíprocos correspondientes, los cuales son siempre isomorfos a un grupo simórfico. Las diferentes simetrías de los vectores de onda corresponden a los diferentes grupos locales de las posiciones de Wyckoff del grupo simórfico.

En el caso que nos ocupa, tendremos que los grupos recíprocos de los de capa son isomorfos a los grupos planos. La clasificación de los vectores de onda de los grupos planos se lleva a cabo en función de las posiciones de Wyckoff de éstos últimos, las cuales se pueden encontrar en *International Tables for Crystallography* Volumen A: *Space-Group Symmetry* [10], referido en adelante como *IT A*.

Se debe señalar también que, en este trabajo, además de desarrollar una base de datos que almacena la información sobre los k -vectores y las zonas de Brillouin, se ha desarrollado un programa que proporciona la información que contienen esta base de datos, y se ha implementado en el *Bilbao Crystallographic Server* (www.cryst.ehu.es) [5], un servidor que da acceso a bases de datos y programas que pueden usarse gratuitamente desde cualquier ordenador con un explorador web y conexión a Internet. El programa que da acceso a esta información se llama *KVEC* y se encuentra disponible en la sección dedicada a los grupos subperiódicos del servidor.

Por tanto, se concluye que los objetivos de este trabajo son dos: primero, el estudio y la aplicación del método de los grupos recíprocos para la clasificación de los vectores de onda de los grupos de capa y la descripción de sus zonas de Brillouin, así como su almacenamiento en una base de datos; y segundo, el desarrollo de una aplicación e implementarla en el *Bilbao Crystallographic Server* para dar acceso a la información en la base de datos que se ha desarrollado.

2. CONCEPTOS BÁSICOS

Para poder realizar la base de datos de los vectores de onda y de las zonas de Brillouin de los grupos de capa me he basado en la teoría del espacio recíproco de los grupos espaciales. Para poder entender mejor las siguientes secciones de esta memoria, desarrollo en este apartado dicha teoría. Una vez introducidos los conceptos, en la **Sección 3** hablaré del método de clasificación con detalle. Para más información, se pueden consultar los artículos *Crystallographic viewpoints in the classification of space-group representations* [1] y *Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server* [2].

2.1. GRUPOS ESPACIALES

El grupo de simetría de un cristal ideal se denomina *grupo espacial* \mathbf{G} . Los elementos de \mathbf{G} son sus *operaciones de simetría*, esto es, isometrías que dejan una estructura cristalina fija. Toda isometría consta de dos partes bien diferenciadas: la parte rotacional y la parte traslacional. Si elegimos un sistema de referencia con origen denotado \mathbf{O} y una base de vectores $\{\mathbf{a}_k\}_{k=1,2,3}$, la parte rotacional se describe mediante una matriz \mathbf{W} de dimensión 3×3 y la traslacional, por un vector columna \mathbf{w} de dimensión 3×1 . El conjunto de todas las traslaciones de \mathbf{G} , \mathbf{t}_i , forman el *grupo de traslaciones* $\mathbf{T}(\mathbf{G})$, y cada una de ellas viene descrita por un vector de traslación. El conjunto de todos los vectores de traslación de $\mathbf{T}(\mathbf{G})$ se llama red directa \mathbf{L} de \mathbf{G} .

Los elementos del mismo coset de la descomposición de \mathbf{G} respecto a $\mathbf{T}(\mathbf{G})$ poseen la misma parte rotacional y los elementos de diferentes cosets tienen diferentes partes rotacionales tales que cada coset puede ser caracterizado por ‘su’ parte rotacional. Estas partes rotacionales forman un grupo finito denominado *grupo puntual* $\bar{\mathbf{G}}$ del grupo espacial \mathbf{G} , siendo su orden el número de operaciones que formen el grupo. Mientras que \mathbf{G} describe la simetría estructural del cristal, $\bar{\mathbf{G}}$ representa la simetría del cristal macroscópico, es decir, la simetría de su forma ideal y de sus propiedades físicas macroscópicas.

Los *cosets representativos*, por su parte, consisten en el conjunto finito formado por $V = \{ (W_i, w_i), i = 1, \dots, n \}$ con $(W_I, w_I) = (I, o)$, con I la matriz identidad y o un vector columna con todos sus elementos ceros. Si V puede ser elegido tal que todos los $w_i = o$, entonces G es un *grupo espacial simórfico* G_0 . Un grupo simórfico se puede reconocer por su símbolo, ya que el símbolo no contiene ningún eje helicoidal ni plano de deslizamiento. Los grupos espaciales se pueden clasificar en función de los grupos simórficos: aquellos con misma red de Bravais y grupo puntual asociado pertenecen a la misma *clase aritmética (arithmetic crystal classes)*, cuyo símbolo se forma invirtiendo el del grupo simórfico correspondiente. **Ejemplo:** *el grupo espacial $P4nc$ pertenece a la clase aritmética $4mmP$, un equivalente para los grupos de capa es el $p2_111$, cuya clase aritmética es $211p$.*

2.2. GRUPO ESPACIAL RECÍPROCO

Dada una base primitiva $\{a_i\}$ de L , se define la base de la *red dual o recíproca* L^* mediante el producto escalar:

$$a_i \cdot a_j^* = \delta_{ij} \quad (2.2.1)$$

Mientras que el conjunto de todos los vectores K , tales que:

$$K = \sum_{i=1}^3 n_i a_i^* \quad (2.2.2)$$

con n_1, n_2 y n_3 enteros, forman la red recíproca de L, L^* . Ahora, se define el vector k de la forma:

$$k = \sum_{i=1}^3 k_i a_i^* \quad (2.2.3)$$

con k_1, k_2 y k_3 coeficientes racionales. Estos k -vectores son conocidos como *vectores de onda*. Sean k y k' dos k -vectores, si $k' = k + K$, los vectores k y k' generan representaciones equivalentes. Entonces, para describir todas las representaciones es necesaria únicamente una región pequeña del espacio recíproco, trasladando dicha región con todos los vectores K de L^* se completa todo el espacio recíproco sin solapamiento. A esta región se le llama *región fundamental de L^** .

Sean ahora W las matrices de \bar{G} , tendremos en cuenta las siguientes definiciones:

- El conjunto de todos los vectores \mathbf{k}' que cumplen la condición

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k}W + \mathbf{K} \quad (2.2.4)$$

se denomina la *órbita de \mathbf{k}* . Dos \mathbf{k} -vectores \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 son equivalentes si y solo si pertenecen a la misma órbita de \mathbf{k} , esto es, $\mathbf{k}_2 = W\mathbf{k}_1 + \mathbf{K}$.

- El conjunto de todas las matrices W para las cuales

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}W + \mathbf{K} \quad (2.2.5)$$

forman un grupo que recibe el nombre de *co-grupo pequeño (little co-group)* $\bar{G}^{\mathbf{k}}$ de \mathbf{k} . Además, si $\bar{G}^{\mathbf{k}} = \{I\}$, esto es, contiene solo a la identidad, a \mathbf{k} lo llamaremos *vector de onda general*; si, en cambio, $\bar{G}^{\mathbf{k}} > \{I\}$, esto es, contiene a más operaciones que solamente a la identidad, a \mathbf{k} lo llamaremos *vector de onda especial*.

- Si $\{W_m\}$ es un conjunto de cosets representativos de \bar{G} relativo a $\bar{G}^{\mathbf{k}}$, entonces al conjunto $\{\mathbf{k}W_m\}$ se le denomina *estrella de \mathbf{k}* , y a los vectores $\mathbf{k}W_m$, los *brazos de la estrella*.
- El grupo $(G)^*$, denominado *grupo espacial recíproco de G* , es el producto semidirecto del grupo puntual \bar{G} y el grupo de traslaciones de la red recíproca L^* de G . Los elementos de $(G)^*$ son las matrices W y los vectores de la red recíproca \mathbf{K} . Todo grupo espacial con la misma clase aritmética pertenece al mismo grupo espacial recíproco $(G)^*$. Los grupos recíprocos determinan las propiedades de simetría de los vectores de onda. De su definición se deduce que los grupos recíprocos son isomorfos a grupos simórficos G_θ .

Por otro lado, hay que tener en cuenta que la región fundamental no está determinada únicamente, lo que nos lleva a dos tipos de regiones fundamentales de interés:

1. La *primera zona de Brillouin* (la celda de Wigner-Seitz del espacio recíproco), o simplemente la *zona de Brillouin*, es el espacio de \mathbf{k} alrededor del origen para el cual se cumple que para todo vector \mathbf{K} de L^* , $|\mathbf{k}| \leq |\mathbf{K} - \mathbf{k}|$. Visualmente, se trata de la región de los \mathbf{k} -vectores que se encuentran más cerca del origen que de cualquier otro punto de la red recíproca [4].
2. La *celda unidad cristalográfica* en el espacio recíproco, llamada en ocasiones sencillamente *celda unidad*, es siempre una alternativa a la zona de Brillouin y está formada por el conjunto de todos los vectores de onda con $\mathbf{0} \leq \mathbf{k}_i < \mathbf{I}$. Se corresponde con la celda unidad en el espacio directo, sin embargo, su

objetivo no es más que servir como una construcción auxiliar para los dominios mínimos (*minimal domains*) que se introducirán en la **Sección 3.1**.

La región fundamental que se emplea más frecuentemente es la primera zona de Brillouin. Ésta tiene la propiedad de incluir la estrella de cada \mathbf{k} -vector que pertenece a ella, además de poseer varias ventajas de razones físicas que la convierten en la mejor opción. Sin embargo, posee una desventaja muy importante, y es que a menudo su forma es complicada, además de que varía al cambiar los parámetros de red: caras y líneas de su superficie aparecen y desaparecen, cambian sus tamaños... Esto no sucede en las celdas unidad o en sus unidades asimétricas.

3. CONVENIOS EN LA CLASIFICACIÓN DE LOS VECTORES DE ONDA

Debido a las correspondencias entre los grupos espaciales recíprocos $(\mathbf{G})^*$ y los grupos espaciales simórficos \mathbf{G}_0 se pueden introducir convenios a la hora de clasificar los vectores de onda de los grupos espaciales y sus representaciones, aquí se detallarán en profundidad las características de la clasificación que se emplea a lo largo de todo el trabajo.

3.1. DOMINIOS MÍNIMOS

Para hallar todas las representaciones de un grupo espacial \mathbf{G} solo se necesita un \mathbf{k} -vector para cada órbita de \mathbf{k} , teniendo esto en cuenta llegamos a la siguiente definición de dominio mínimo:

‘Un *dominio mínimo* Φ es una parte simplemente conexa de la región fundamental que contiene exactamente un \mathbf{k} -vector de cada órbita de \mathbf{k} .’

Por tanto, nos podemos restringir en la búsqueda de todas las representaciones de \mathbf{G} , a los \mathbf{k} -vectores en un dominio mínimo Φ . Si se toma la zona de Brillouin como región fundamental, Φ pasa a ser denominado *dominio de representación*

(*representation domain*). Ahora, sabemos que la zona de Brillouin es posible que varíe su forma al cambiar los parámetros de red, lo que nos conduce a que la forma del dominio de representación también depende de dichos parámetros. Es por esta razón que, empleando como base el isomorfismo entre los grupos recíprocos y los grupos simórficos, en ocasiones y por conveniencia, se elige como dominio de representación la *unidad asimétrica* (*asymmetric unit*) de la celda unidad, esto es, la parte simplemente conexa más pequeña del espacio, con la que, al aplicarle todas las operaciones de simetría del grupo espacial, se rellena todo el espacio.

3.2. POSICIONES DE WYCKOFF

Los diferentes tipos de órbitas de los vectores de onda de todo grupo espacial G aparecen en el $IT A$ y se denotan mediante las *letras de Wyckoff* (*Wyckoff letters*). El conjunto de las operaciones de simetría de G que dejan un punto X fijo forman un subgrupo de G denominado el *grupo de simetría de local* (*site-symmetry group*) de X . La simetría local de $IT A$ corresponde al co-grupo pequeño del vector de onda.

Una *posición de Wyckoff* (*Wyckoff position*) contiene todas las órbitas para las cuales los grupos de la región de simetría son subgrupos conjugados de G . Las posiciones de Wyckoff con 0, 1, 2 o 3 parámetros variables corresponden a puntos k -vectores especiales, líneas k -vectores especiales, planos k -vectores especiales o al conjunto de todos los k -vectores generales, respectivamente. El conjunto de todos los k -vectores de una posición de Wyckoff se denominará un *tipo de k -vector* (*k -vector type*), lo que consiste en órbitas completas de k -vectores y, por consiguiente, en estrellas completas de k -vectores. Las diferentes estrellas de un tipo de vector de onda se obtienen variando los parámetros independientes.

Debido al isomorfismo entre $(G)^*$ y los grupos espaciales simórficos G_0 , la lista completa de k -vectores especiales de $(G)^*$ viene dada por las posiciones de Wyckoff de G_0 ; cuyas multiplicidades (divididas, en el caso de redes centradas, por el número de vectores centrales por celda unidad) coinciden con el número de brazos de la estrella de k .

Por otro lado, hay que señalar que los coeficientes de los \mathbf{k} -vectores dependen de la elección de la base del espacio recíproco. En adelante, se distinguirán dos bases y, por consiguiente, dos tipos de coeficientes los vectores \mathbf{k}_i :

1. *Coefficientes convencionales*: referidos a la base convencional en el espacio recíproco, dual a la convencional en el espacio directo.
2. *Coefficientes primitivos*: referidos a una base primitiva en el espacio recíproco, dual a una primitiva en el espacio directo.

Como se ha mencionado antes, para describir todas las representaciones de un grupo espacial \mathbf{G} solo se necesita un \mathbf{k} -vector representativo para cada órbita de \mathbf{k} , lo que se puede conseguir estableciendo los intervalos de los parámetros independientes de los \mathbf{k} -vectores dentro del dominio de representación. Para ello, es conveniente describir las distintas estrellas que pertenecen a una posición de Wyckoff de una forma uniforme; con este objetivo se define:

‘Dos vectores de onda de una posición de Wyckoff se denominan *uni-arm* si el uno se puede obtener del otro solo variando sus parámetros. La descripción de las estrellas de una posición de Wyckoff recibe el nombre de *uni-arm* si los vectores de onda que representan estas estrellas son *uni-arm*.’

A menudo, para conseguir una descripción *uni-arm*, es necesario transformar \mathbf{k} -vectores en otros equivalentes a los mismos. Además, para poder darse una descripción *uni-arm*, las líneas de simetría fuera de la unidad asimétrica pueden ser las elegidas como órbitas representativas. Un segmento de línea de estas características se denomina *flagpole*.

4. GRUPOS DE CAPA

Las operaciones de simetría de un objeto tridimensional forman un *grupo de capa* (*layer group*) si éste posee simetría traslacional únicamente en dos dimensiones, es decir, un grupo de capa es un grupo subperiódico [6] [7] [15]. Un grupo de capa es un subgrupo de un grupo espacial en tres dimensiones que ha perdido todas las traslaciones en la dimensión perpendicular a la capa, elegida por convenio como la z .

En cuanto a sus operaciones de simetría, los ejes de rotación para los grupos de capa se restringen al 1, 2, 3, 4 y 6, como es usual, y, gracias a esta condición, el número de grupos de capa es finito: existen únicamente un total de 80. Estos grupos se clasifican en cuatro sistemas cristalinos: la oblicua, la rectangular (centrada o primitiva), la cuadrada y la hexagonal, tal y como se puede observar en la **Tabla 1**. Se han clasificado también estos grupos de acuerdo a su clase aritmética. Además, como los grupos recíprocos de los grupos de capa son isomorfos a los grupos planos, se ha incluido a éstos en las dos últimas columnas.

Tabla 1

Los 80 grupos de capa, clasificados en función de su clase aritmética y sistemas cristalinos. Las últimas dos columnas corresponden al grupo plano que describe el espacio recíproco de cada grupo de capa. La numeración de los grupos de capa y de los planos siguen la que se encuentra en *ITE* e *ITA*, respectivamente.

| Tipo de celda | Grupos de Capa | | | Grupos Planos | |
|---------------|----------------|---------|------------------|---------------|---------|
| | Nº | Símbolo | Clase aritmética | Nº | Símbolo |
| Oblicua | 1 | p1 | 1p | 1 | p1 |
| | 2 | p-1 | -1p | 2 | p2 |
| | 3 | p112 | 112p | | |
| | 4 | p11m | 11mp | 1 | p1 |
| | 5 | p11a | | | |
| | 6 | p112/m | 112/mp | 2 | p2 |

| | | | | | | | |
|-------------|------|---------------------------------|--------|------|------|------|------|
| | 7 | p112/a | | | | | |
| Rectangular | 8 | p211 | 211p | 3 | p1m1 | | |
| | 9 | p ₂ 11 | | | | | |
| | 10 | c211 | 211c | 5 | c1m1 | | |
| | 11 | pm11 | m11p | 3 | p1m1 | | |
| | 12 | pb11 | | | | | |
| | 13 | cm11 | m11c | 5 | c1m1 | | |
| | 14 | p2/m11 | 2/m11p | 6 | p2mm | | |
| | 15 | p ₂ /m11 | | | | | |
| | 16 | p2/b11 | | | | | |
| | 17 | p ₂ /b11 | | | | | |
| | 18 | c2/m11 | 2/m11c | 9 | c2mm | | |
| | 19 | p222 | 222p | 6 | p2mm | | |
| | 20 | p ₂ 11 | | | | | |
| | 21 | p ₂ 1 ₂ 1 | | | | | |
| | 22 | c222 | 222c | 9 | c2mm | | |
| | 23 | pmm2 | mm2p | 6 | p2mm | | |
| | 24 | pma2 | | | | | |
| | 25 | pba2 | | | | | |
| | 26 | cmm2 | mm2c | 9 | c2mm | | |
| | 27 | pm2m | m2mp | 3 | p1m1 | | |
| | 28 | pm ₂ b | | | | | |
| | 29 | pb ₂ m | | | | | |
| | 30 | pb2b | | | | | |
| | 31 | pm2a | | | | | |
| | 32 | pm ₂ n | | | | 5 | c1m1 |
| | 33 | pb ₂ a | | | | 3 | p1m1 |
| | 34 | pb2n | 5 | c1m1 | | | |
| | 35 | cm2m | m2mc | 3 | p1m1 | | |
| | 36 | cm2e | | | | | |
| | 37 | pmmm | mmmp | 6 | p2mm | | |
| | 38 | pmaa | | | | | |
| | 39 | pban | | | | 9 | c2mm |
| | 40 | pmam | | | | 6 | p2mm |
| | 41 | pmma | | | | 9 | c2mm |
| | 42 | pman | | | | 9 | c2mm |
| 43 | pbaa | 6 | | | | p2mm | |
| 44 | pbam | | | | | | |
| 45 | pbma | | | | | | |

| | | | | | |
|-----------|--------|---------------------|--------|----|------|
| | 46 | pmmn | | 9 | c2mm |
| | 47 | cmmm | mmm | | |
| | 48 | cmme | | 6 | p2mm |
| Cuadrada | 49 | p4 | 4p | 10 | p4 |
| | 50 | p-4 | -4p | | |
| | 51 | p4/m | 4/mp | | |
| | 52 | p4/n | | | |
| | 53 | p422 | 422p | 11 | p4mm |
| | 54 | p4 ₂ 2 | 4mmp | | |
| | 55 | p4mm | | | |
| | 56 | p4bm | | | |
| | 57 | p-42m | -42mp | | |
| | 58 | p-4 ₂ 1m | | | |
| | 59 | p-4m2 | -4m2p | | |
| | 60 | p-4b2 | | | |
| | 61 | p4/mmm | 4/mmmp | | |
| | 62 | p4/nbm | | | |
| 63 | p4/mbm | | | | |
| 64 | p4/nmm | | | | |
| Hexagonal | 65 | p3 | 3p | 13 | p3 |
| | 66 | p-3 | -3p | 16 | p6 |
| | 67 | p312 | 312p | 14 | p3m1 |
| | 68 | p321 | 321p | 15 | p31m |
| | 69 | p3m1 | 3m1p | 14 | p3m1 |
| | 70 | p31m | 31mp | 15 | p31m |
| | 71 | p-31m | -31mp | 17 | p6mm |
| | 72 | p-3m1 | -3m1p | | |
| | 73 | p6 | 6p | 16 | p6 |
| | 74 | p-6 | -6p | 13 | p3 |
| | 75 | p6/m | 6/mp | 16 | p6 |
| | 76 | p622 | 622p | 17 | p6mm |
| | 77 | p6mm | 6mmp | | |
| | 78 | p-6m2 | -6m2p | 14 | p3m1 |
| | 79 | p-62m | -62mp | 15 | p31m |
| | 80 | p6/mmm | 6/mmmp | 17 | p6mm |

Justamente la proyección en el plano xy de los grupos simórficos de los grupos de capa nos sirve para entender cómo actúan en dos dimensiones las operaciones de simetría, y de ella derivar los grupos planos isomórfos de los grupos recíprocos. Esto significa que los grupos recíprocos de los 80 grupos de capa se describen mediante los 13 grupos planos simórficos, tal y como se puede observar en la **Tabla 1**.

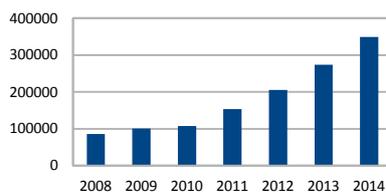
Es importante señalar que los grupos de capa no se deben confundir con los grupos planos. En el caso de los grupos planos, nos restringimos a un espacio con solo dos coordenadas, que en principio es un plano delgado e infinito. Sin embargo, la simetría de las capas con un espesor de varios átomos no puede ser descrita únicamente con dos dimensiones, la coordenada perpendicular al plano es necesaria, todo lo contrario de lo que ocurre en los grupos planos. Además es muy sencillo dar lugar a la confusión, ya que muchos de los símbolos de los grupos planos coinciden con los de los grupos de capa. Eso es lo que pasa por ejemplo con el grupo $p6$, corresponde al número 16 de los grupos planos y al número 73 en los grupos de capa. Por esta razón, es necesario especificar en estos casos además del símbolo, el número del grupo, o indicar directamente si se trata de un grupo de capa o uno plano.

5. ZONAS DE BRILLOUIN DE LOS GRUPOS DE CAPA

Uno de los objetivos de este trabajo está relacionado con el desarrollo de la base de datos de los vectores de onda y de las zonas de Brillouin para los grupos de capa, además del desarrollo e implementación de un programa que de acceso a esta información a través del servidor *Bilbao Crystallographic Server*. En la **Sección 5.1** se describirá el servidor mientras que en la **Sección 5.2** se explicarán las características principales del programa que se ha desarrollado en este trabajo.

5.1. BILBAO CRYSTALLOGRAPHIC SERVER

El *Bilbao Crystallographic Server* (<http://cryst.ehu.es>) vio la luz en 1997 como un proyecto científico del Departamento de Física de la Materia Condensada y Física Aplicada II de la Universidad del País Vasco, desde entonces está en continuo desarrollo, añadiéndose regularmente nuevas aplicaciones y características [2] [3]. El número de accesos diarios desde todo el mundo es del orden de 400, y los cuatro artículos principales del servidor han recibido más de 80 citas en el año 2014. La relevancia del servidor queda patente por los enlaces directos de webs tales como el National Institute of Standards, Naval Research Laboratory, Yale University, Caltech, Argonne National Laboratory, y de otras dedicadas a la información sobre la Ciencia de Materiales, Física de la Materia Condensada, Química del Sólido, etc. El servidor aparece como referencia recomendada en páginas web universitarias, americanas y europeas (Google encuentra del orden de 171.000 resultados en internet para el término literal *Bilbao Crystallographic Server*). La Unión Internacional de Cristalografía (IUCr), editora de las revistas más prestigiosas del campo y de las Tablas Internacionales de Cristalografía, ha estado desde un principio muy interesada en el desarrollo del servidor. En la **Gráfica 1** se aprecia la evolución del servidor en los últimos años y la importancia que ha adquirido entre los años 2008 y 2014.



Gráfica 1: Evolución del número de visitas del *Bilbao Crystallographic Server* en los últimos años.

El servidor proporciona acceso a un conjunto de programas y bases de datos online con el fin de estudiar problemas relacionados con la cristalografía y la física del estado sólido. El servicio que se proporciona es completamente gratuito, no se necesita instalar nada en el ordenador para poder utilizar los programas, lo único que se requiere es un navegador y acceso a internet. El servidor está organizado en diferentes secciones dependiendo de su grado de complejidad, de tal manera que las herramientas más complejas utilizan los resultados de las más simples. El nivel de complejidad más básico del servidor viene dado por aquellas herramientas que dan acceso a la información almacenada en las bases de datos. El programa que se ha desarrollado e implementado en el servidor durante este trabajo corresponde a una de este tipo de herramientas.

5.2. DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA

A los datos de los k -vectores de cada uno de los grupos de capa en el *Bilbao Crystallographic Server* se accede mediante la herramienta *KVEC* (http://cryst.ehu.es/subperiodic/get_layer_kvec.html), que emplea como input el número *IT E* del grupo de capa, como se aprecia en la **Figura 1**. Para el caso de no conocer el número correspondiente al grupo de capa que se quiere analizar, se ha añadido el botón '*choose it*', el cual da acceso a una tabla que contiene cada símbolo de los 80 grupos de capa y el número asignado, véase **Figura 2**. Pulsando sobre cualquiera de ellos, se accede a él.

The k-vector types and Brillouin zones of the Layers groups

Please, enter the sequential number of the space group as given in International Tables for Crystallography, Vol. E, or

[Bilbao Crystallographic Server Main Menu]

For comments, please mail to cryst@wm.ic.ehu.es

Fig. 1: Formulario inicial del programa KVEC para los grupos de capa, donde el usuario debe introducir el número del grupo de capa, en el caso de no conocerlo, se puede emplear el botón *choose it*.

Bilbao Crystallographic Server - Trunk -> k-vector types and Brillouin zones

Table of Layer Group Symbols

No Layer group has been selected by now.

| | | | | | | | | | |
|----|-------------|----|-------------|----|------------|----|-----------|----|-------------|
| 1 | p-1 | 2 | p-1 | 3 | p 1 1 2 | 4 | p 1 1 m | 5 | p 1 1 a |
| 6 | p 1 1 2 m | 7 | p 1 1 2 a | 8 | p 2 1 1 | 9 | p 2 1 1 1 | 10 | c 2 1 1 |
| 11 | p m 1 1 | 12 | p b 1 1 | 13 | c m 1 1 | 14 | p 2 m 1 1 | 15 | p 2 1 m 1 1 |
| 16 | p 2 b 1 1 | 17 | p 2 1 b 1 1 | 18 | c 2 m 1 1 | 19 | p 2 2 2 | 20 | p 2 1 2 2 |
| 21 | p 2 1 2 1 2 | 22 | c 2 2 2 | 23 | p m m 2 | 24 | p m a 2 | 25 | p b a 2 |
| 26 | c m m 2 | 27 | p m 2 m | 28 | p m 2 b | 29 | p b 2 m | 30 | p b 2 b |
| 31 | p m 2 a | 32 | p m 2 n | 33 | p b 2 a | 34 | p b 2 n | 35 | c m 2 m |
| 36 | c m 2 e | 37 | p m m m | 38 | p m a a | 39 | p b a n | 40 | p m a m |
| 41 | p m m a | 42 | p m a n | 43 | p b a a | 44 | p b a m | 45 | p b m a |
| 46 | p m m n | 47 | c m m m | 48 | c m m e | 49 | p 4 | 50 | p -4 |
| 51 | p 4 m | 52 | p 4 n | 53 | p 4 2 2 | 54 | p 4 2 1 2 | 55 | p 4 m m |
| 56 | p 4 b m | 57 | p -4 2 m | 58 | p -4 2 1 m | 59 | p -4 m 2 | 60 | p -4 b 2 |
| 61 | p 4 m m m | 62 | p 4 n b m | 63 | p 4 m b m | 64 | p 4 n m m | 65 | p 3 |
| 66 | p -3 | 67 | p 3 1 2 | 68 | p 3 2 1 | 69 | p 3 m 1 | 70 | p 3 1 m |
| 71 | p -3 1 m | 72 | p -3 m 1 | 73 | p 6 | 74 | p -6 | 75 | p 6 m |
| 76 | p 6 2 2 | 77 | p 6 m m | 78 | p -6 m 2 | 79 | p -6 2 m | 80 | p 6 m m m |

Bilbao Crystallographic Server
<http://www.cryst.ehu.es>

For comments, please mail to cryst@wm.ic.ehu.es

Fig. 2: Formulario al que se accede pulsando el botón *choose it*, con los símbolos y números asignados de los 80 grupos de capa.

El output, por su parte, consiste esencialmente en tablas de los vectores de onda, y con ellas, un link a las figuras de las zonas de Brillouin [14]. Los datos recogidos serán los mismos para los grupos de capa con el mismo grupo plano recíproco, véase la **Tabla 1**. En los casos de que la forma de la zona de Brillouin dependa de los parámetros de la red recíproca, se mostrarán dos tablas para cada grupo de capa y en la cabecera de cada tabla se proporcionará el link a la figura de la zona de Brillouin correspondiente, como ocurre en el ejemplo de la **Sección 6.3**.

En las tablas de los k -vectores, los datos de los vectores de onda de L&W, se comparan con los datos de las posiciones de Wyckoff de los grupos planos en *IT A*. Cada tipo de k -vector se especifica por su etiqueta y coeficientes como se indica en L&W. La posición de Wyckoff se describe con letras de Wyckoff, multiplicidades y grupos de simetría local. Las descripciones de los parámetros especifican los intervalos de los parámetros independientes elegidos de tal manera que cada órbita de las posiciones de Wyckoff en *IT A*, es decir, cada órbita de k -vector, también aparece solamente una vez, por tanto, exactamente un k -vector se elige como representativo para cada órbita. En algunos casos aparece más de un vector representativo, cuando ocurre esto, se añaden las relaciones de equivalencia entre los k -vectores, con el símbolo ‘ \sim ’. *Ejemplo: en la Tabla 7 se ve $T \sim T1 = [KMC]$.*

En las figuras, por otro lado, se muestran las zonas de Brillouin en L&W y las celdas unidad de *IT A*. Las unidades asimétricas desempeñan el papel de los dominios de representación de las zonas de Brillouin y, a menudo, se eligen tal y como aparecen en *IT A*. Estas dos representaciones, la tradicional con la zona de Brillouin y el dominio de representación de L&W, y la cristalográfica, con la celda unidad y la unidad asimétrica de *IT A*, son en un principio equivalentes. Además, se puede relacionar la una con la otra. Sin embargo, la cristalográfica parece tener más ventajas, como por ejemplo en los casos de baja simetría en los que la zona de Brillouin se vuelve más difícil de visualizar que la unidad asimétrica.

5.2.1. Descripción de las tablas de los vectores de onda

Cada tabla de k -vectores está encabezada por el símbolo de Hermann-Mauguin del grupo de capa, su número en *IT E* y el símbolo de la clase aritmética a la que el grupo de capa pertenece. Si hay más de una tabla para una clase aritmética, entonces estas tablas se refieren a diferentes condiciones geométricas de los parámetros de red que se indican después del símbolo de la clase aritmética. Por ejemplo, las condiciones ‘ $a > b$ ’ o ‘ $a < b$ ’ distinguen dos diferentes formas de la zona de Brillouin como se muestra en el ejemplo de la **Sección 6.3**. En la cabecera de la tabla se muestran también todos aquellos grupos de capa con la misma clase aritmética;

además de incluir el símbolo del grupo plano del espacio recíproco que le corresponde, junto con las condiciones de los parámetros de la red recíproca, si éstas existen, empleando en la notación un asterisco cuando las características hacen referencia al espacio recíproco,. *Ejemplo: Reciprocal space group (c2mm)*, No.9: $a^* < b^*$* , en la **Tabla 4**. Entre el encabezamiento y la tabla, se encuentra un enlace a la figura de la zona de Brillouin que le corresponde.

Llegando ya a la propia tabla, se señalan dos partes principales: '*k*-vector description' e '*IT A* description'. En las **Secciones 5.2.1.1 y 5.2.1.2**, se describen ambas.

Por otro lado, en aquellos casos en los que haya *flagpoles*, es decir, descripción *uni-arm*, véase la **Sección 3.2**, la descripción de éstos se especifica después de las tablas que contienen la información sobre los vectores de onda, como ocurre en los ejemplos de las **Secciones 6.3 y 6.5**.

Debido a la dependencia de la forma de la zona de Brillouin con los parámetros de red, pueden existir vértices de la zona de Brillouin con una coordenada variable. Si tal punto aparece en las tablas y figuras como una letra mayúscula, entonces la etiqueta de su coeficiente variable en el intervalo del parámetro, es la misma letra pero minúscula. *Ejemplo: en la Tabla 4 el coeficiente variable del punto DT_0 es dt_0* .

Por otro lado, dado que los intervalos de los parámetros se eligen de tal forma que cada órbita de la posición de Wyckoff en *IT A* aparece solamente una vez, normalmente, se obtienen descripciones más complicadas de los intervalos de los parámetros independientes, incluyendo el caso de la posición general (GP). *Ejemplo: esto se puede ver claramente en la Tabla 4,*

$$GP \quad u,v \quad u+v,-u+v \quad 8 \quad f \quad 1 \quad x,y : 0 < x < 1/4, 0 < y < 1/2 \quad U \quad x,0 : 0 < x \leq 1/4 \quad U \\ U \quad x, 1/2 : 0 < x < 1/4 \quad U \quad 0,y : 0 < y < 1/2 \quad U \\ U \quad 1/4,y : 0 < y < 1/4$$

En la **Sección 6** se presentan las tablas y figuras de los casos que se han desarrollado en este trabajo, en ellos se pueden observar ejemplos de la notación y simbología manifestada.

5.2.1.1. *k*-vector description

Bajo el rótulo '*k*-vector description' hay dos columnas que hacen referencia a la descripción de los *k*-vectores que aparece en L&W, la cual consiste en la clasificación de los *k*-vectores (columna '*Labels*') y la especificación de sus parámetros (columna '*Coefficients*'). Se debe señalar que en la etiqueta para los puntos y líneas de simetría dentro de la zona de Brillouin se sustituye la letra griega por dos caracteres romanos. **Ejemplo:** *GM* para Γ , *LD* para A etc.

También se ofrece una recopilación de nombres de puntos y líneas que no se encuentran en L&W pero que hemos derivado siguiendo la analogía con los *k*-vectores de los grupos espaciales. En esos casos, se designan con la letra de la línea o punto en L&W al que son equivalentes, y, para distinguirlos, un subíndice, el cual será un número entero y positivo par para puntos, e impar para líneas. **Ejemplo:** sea la etiqueta *H* en L&W, las líneas equivalentes se denominarán H_1, H_3 o H_5 ; y los puntos equivalentes, H_0, H_2 o H_4 . Los nuevos vectores de onda son equivalentes a los que están enumerados en L&W y surge la necesidad de habilitar una descripción *uni-arm* de los tipos de *k*-vectores. Se emplea el símbolo ' \sim ' para identificar *k*-vectores equivalentes. **Ejemplo:** la línea $T \sim T1 = [KMC]$ en la **Tabla 7** y **Figura 8**; el punto $Y \sim Y_2$ en la **Tabla 4** y **Figura 6**.

Diferentes *k*-vectores con la misma etiqueta en L&W siempre pertenecen al mismo tipo de *k*-vector, esto es, corresponden a la misma posición de Wyckoff. Por otro lado, *k*-vectores con diferentes etiquetas en L&W pueden pertenecer o no al mismo tipo de *k*-vector, si lo hacen, en sus correspondientes descripciones sus parámetros vienen seguidos de las letras '*ex*' (del latín, 'de' o 'fuera de'). Los puntos, líneas o planos de simetría de L&W, con la misma posición de Wyckoff, aparecen juntos en bloques. En las tablas, diferentes bloques vecinos se distinguen mediante una ligera diferencia en el color de fondo, como se puede apreciar en las tablas de la **Sección 6**. La descripción de la región *uni-arm* de un tipo de *k*-vector se muestra en la última fila del bloque correspondiente a su posición de Wyckoff. **Ejemplo:** en la **Tabla 6** se encuentra para la posición de Wyckoff *c*,

$$DA \quad v,u \text{ ex } 2 \quad c \quad 2.. \quad x,y : 0 < y < x < 1/2$$

Los intervalos de una región, por su parte, se especifican en el servidor con sus vértices entre corchetes [...]. Un carácter entre corchetes hace referencia a un punto y dos, a una línea. Si aparecen comas entre los caracteres, indican el conjunto de puntos. **Ejemplos:** $[P]$, significa el punto P ; $[AB]$, la línea de A a B . Sin embargo, [...] no indica si los vértices están incluidos o no, esto quiere decir que en los ejemplos anteriores no podemos saber, solo con esa información, si A , B están incluidos en la línea que señalan. Todos o parte de ellos pueden o no pertenecer a ella. Es en la columna ‘Coordinates’ en ‘IT A description’ donde se especifica dicha información. **Ejemplo:** en la **Tabla 4** se señala la línea $\Delta=[\Gamma \Delta_0]$ y en la última columna se indica que Δ_0 pertenece a ella, pero Γ no,

$$DT=[GM DT0] \quad -u, u \text{ ex } \quad 0, 2u \quad 4 \quad e \quad .m. \quad 0, y : 0 < y \leq dt0$$

En cuanto a la columna ‘Coefficients’, en ella aparecen los coeficientes de los vectores de onda en L&W, referidos siempre a una base primitiva independientemente de si la descripción convencional del grupo en IT A es respecto a una base centrada o primitiva. En una red primitiva los coeficientes convencionales coinciden con los primitivos, mientras que en las centradas no. Por esta razón, para los grupos de capa de redes centradas, como el ejemplo de la **Sección 6.3**, los coeficientes de los vectores de onda respecto a la usual base recíproca convencional, es decir, la dual a la base centrada convencional en el espacio directo, se muestran en la columna con el nombre de ‘Conventional basis’. La relación entre los coeficientes convencionales, (k_1, k_2, k_3) , y los primitivos, (k_{p1}, k_{p2}, k_{p3}) , es:

$$k_1 = k_{p1} + k_{p2}, \quad k_2 = k_{p2} - k_{p1}, \quad k_3 = k_{p3}$$

5.2.1.2. IT A description

La información de la clasificación cristalográfica de los vectores de onda aparece en las tablas bajo la columna ‘IT A description’, dividida ésta a su vez en dos partes, ‘Wyckoff positions’ y ‘Coordinates’.

La columna ‘Wyckoff positions’ muestra la información sobre la multiplicidad, letra de Wyckoff y simetría local de las posiciones de Wyckoff del grupo plano del

espacio recíproco correspondiente. La multiplicidad de una posición de Wyckoff dividida por el número de puntos de red en la celda unidad convencional de $IT A$, es igual al número de brazos de la estrella del k -vector de la posición de Wyckoff del bloque. Las posiciones de Wyckoff en cada tabla aparecen ordenadas alfabéticamente según su letra de Wyckoff, lo que determina, a su vez, el orden las etiquetas L&W. Se comienza con la letra 'a', a diferencia de en $IT A$, para la posición de Wyckoff con la simetría local más alta y se sigue en orden alfabético hasta alcanzar la posición general (GP). La simetría local se describe por medio del símbolo de un grupo puntual, que coincide con los co-grupos pequeños de los vectores de onda.

Por último, la columna 'Coordinates' muestra dos coordenadas de un punto representativo de la posición de Wyckoff y una descripción algebraica de los intervalos de parámetros.

5.2.2. Descripción de las figuras

En esta sección se describe el contenido y el significado de las figuras, las cuales se han construido a color usando el programa *Inkscape*.

Cada figura de la zona de Brillouin está encabezada por la misma información que las tablas de k -vectores: símbolo de Hermann-Mauguin del grupo de capa, su número en $IT A$ y el símbolo de la clase aritmética a la que el grupo de capa pertenece.

Las zonas de Brillouin son objetos en el espacio recíproco y se muestran en las figuras. El espacio recíproco es un espacio vectorial y sus elementos son k -vectores. Por tanto, la zona de Brillouin es una construcción en un espacio vectorial y se visualizan tradicionalmente, como un conjunto de puntos, líneas y planos, no vectores, en el servidor se sigue esa costumbre.

Las zonas de Brillouin se dibujan en el plano xy . Los ejes de coordenadas de éstas se designan k_x y k_y , y el origen con coordenadas (0,0) se llama siempre Γ (indicado como GM en las tablas). Además, las figuras de las zonas de Brillouin se basan en las de L&W para facilitar la comparación de los datos.

En las figuras los dominios de representación de L&W se comparan con las unidades asimétricas de *IT E*. Estas últimas a menudo no están totalmente contenidas en la zona de Brillouin, si no que sobresalen de ella, en particular como *flagpoles*.

Ahora bien, para distinguir cada tipo de punto y línea de simetría se usa el siguiente código de colores en todas las figuras, tal y como aparece reflejado en la **Figura 3**, teniendo en cuenta que ejes de coordenadas, aristas de la zona de Brillouin o líneas auxiliares pueden ser omitidas, convertidas en líneas discontinuas, o, simplemente, aparecer como líneas negras, sin colorear.

1. Puntos de simetría

- a. *Blanco con el borde negro*: no es un punto de simetría especial o se trata de un punto auxiliar que se ha añadido para facilitar la comparación entre las dos descripciones de los tipos de k -vectores.
- b. *Rojo o cian*: punto representativo de una órbita. Rojo si pertenece a la unidad asimétrica y cian si pertenece al dominio de representación de L&W. Si la unidad asimétrica coincide con el dominio de representación, se usa el rojo.

2. Líneas de simetría

- a. *Rosa*: no es una línea de simetría, corresponde únicamente a una arista de la unidad asimétrica o de ésta y del dominio de representación.
- b. *Roja*: línea de simetría de la unidad asimétrica. Este color también se usa para representar *flagpoles*.
- c. *Marrón*: línea de simetría que también es arista de la unidad asimétrica.
- d. *Cian*: línea de simetría del dominio de representación.
- e. *Azul oscuro*: aristas del dominio de representación o de éste y de la unidad asimétrica, con los nombres en cian si son líneas de simetría del dominio de representación pero no de la unidad asimétrica.

| Symmetry points | | |
|---|--|--------|
|  | special k-vector points of the asymmetric unit chosen as orbit representatives | (red) |
|  | special k-vector points of the representation domain chosen as orbit representatives | (cyan) |
|  | point of no special symmetry or auxiliary points listed in the k-vector tables | |

| Symmetry lines | | |
|---|---|-------------|
|  | edge of the asymmetric unit (pink) | |
|  | symmetry line of the asymmetric unit or flagpole | (red) |
|  | symmetry line and edge of the asymmetric unit | (brown) |
|  | symmetry line of the representation domain | (cyan) |
|  | symmetry line and edge of the representation domain | (dark blue) |

Fig. 3: Código de color utilizado en las figuras de las zonas de Brillouin para los diferentes tipos de puntos y líneas de simetría.

Por último, hay que destacar que los planos de simetría no se dibujan en ninguna de las figuras de la zona de Brillouin.

6. EJEMPLOS

Los ejemplos que aparecen en esta sección son los que se han desarrollado en este trabajo y están elegidos de tal forma que aparece un grupo de capa para cada tipo de red de Bravais en dos dimensiones: p11m (No. 4), oblicua; pmmm (No. 37), rectangular primitiva; c222 (No. 22), rectangular centrada; p4/m (No. 51), cuadrada; p6/mmm (No. 80), hexagonal. Las figuras y tablas en este apartado corresponden a las tablas y figuras a las que se puede acceder a través del programa *KVEC* para los grupos de capa, en la sección dedicada a los grupos subperiódicos, en el *Bilbao Crystallographic Server*.

6.1. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA p11m (No. 4)

En un tipo de red oblicua, sirven como representativos la tabla de vectores de onda que se muestra en la **Tabla 2** y la forma de la zona de Brillouin del grupo de capa p11m (No. 4) que aparece en la **Figura 4**. La tabla y figura que aquí se muestran son las mismas que en todos los grupos de capa con grupo recíproco isomorfo al grupo plano p1 (No. 1), véase **Tabla 1**.

Tabla 2

Tabla de los k -vectores tal y como aparece en el *Bilbao Crystallographic Server* de las clases aritmético cristalinas 1p, con el grupo de capa p1 (No. 1); la 11mp, con los grupos p11m (No. 4), p11a (No. 5). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano p1 (No. 1). La zona de Brillouin se puede ver en la **Figura 4**

| k-vector description | | ITA description | | | |
|----------------------|--------------|------------------|---|---|-------------------------|
| Label | Coefficients | Wyckoff Position | | | Coordinates |
| GP | u,v | 1 | a | 1 | x, y : $0 \leq x,y < 1$ |

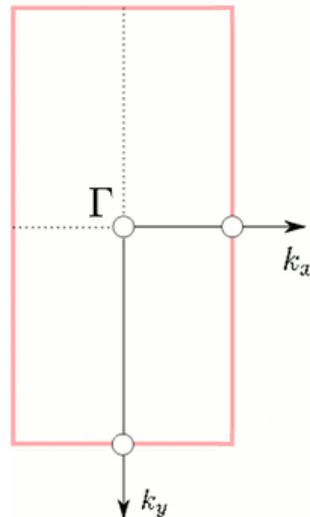


Fig. 4: Zona de Brillouin, unidad asimétrica y dominio de representación de L&W de las clases aritméticas cristalinas 1p, con el grupo de capa p1 (No. 1); la 11mp, con los grupos p11m (No. 4), p11a (No. 5). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano p1 (No. 1). El dominio de representación de L&W coincide con la unidad asimétrica.

6.2. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA pmmm (No. 37)

Para las redes rectangulares primitivas en los grupos de capa, se ha elegido como referente la tabla de vectores de onda que se muestra en la **Tabla 3** y la forma de la zona de Brillouin del grupo de capa pmmm (No. 37) que aparece en la **Figura 5**. La tabla y figura que aquí se muestran son las mismas que en todos los grupos de capa con grupo recíproco isomorfo al grupo plano p2mm (No. 6), véase **Tabla 1**.

La lista de los k -vectores incluye puntos y líneas especiales de simetría, como se aprecian en la figura. Los puntos Γ , X , S , Y se han representado como puntos rojos debido a que son puntos representativos de órbitas en la unidad asimétrica. Las líneas Σ , A , C , D son también rojas por tratarse de líneas de simetría de la unidad asimétrica.

Tabla 3

Tabla de los k -vectores tal y como aparece en el *Bilbao Crystallographic Server* de las clases aritmético cristalinas 222p, con los grupos de capa p222 (No. 19), p₂₁₂₁₂ (No. 20), p₂₁₂₁₂ (No. 21); la mm2p, con los grupos pmm2 (No. 23), pma2 (No. 24), pba2 (No. 25); la m2mp, con los grupos pm2m (No. 27), pm21b (No. 28), pb21m (No. 29), pb2b (No. 30), pm2a (No. 31), pm21n (No. 32), pb21a (No. 33), pb2n (No. 34); la mmmp, con los grupos pmmm (No. 37), pmaa (No. 38), pban (No. 39), pmam (No. 40), pmma (No. 41), pman (No. 42), pbaa (No. 43), pbam (No. 44), pbma (No. 45), pmmn (No. 46). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano p2mm (No. 6). La zona de Brillouin se puede ver en la **Figura 5**.

| k-vector description | | ITA description | | | |
|----------------------|--------------|------------------|---|-----|---------------------|
| Label | Coefficients | Wyckoff Position | | | Coordinates |
| GM | 0,0 | 1 | a | 2mm | 0,0 |
| Y | 0,1/2 | 1 | b | 2mm | 0,1/2 |
| X | 1/2,0 | 1 | c | 2mm | 1/2,0 |
| S | 1/2,1/2 | 1 | d | 2mm | 1/2,1/2 |
| SM | u,0 | 2 | e | ..m | x,0 : 0 < x < 1/2 |
| C | u,1/2 | 2 | f | ..m | x,1/2 : 0 < x < 1/2 |
| DT | 0,u | 2 | g | .m. | 0,y : 0 < y < 1/2 |
| D | 1/2,u | 2 | h | .m. | 1/2,y : 0 < y < 1/2 |
| GP | u,v | 4 | i | 1 | x,y : 0 < x,y < 1/2 |

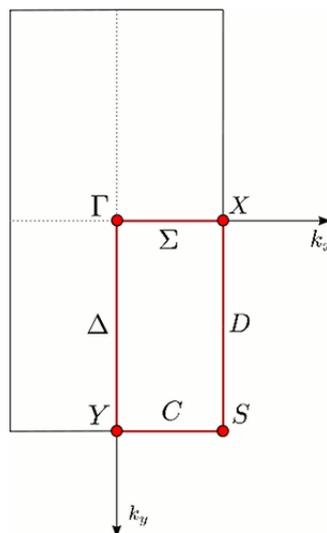


Fig. 5: Zona de Brillouin, unidad asimétrica y dominio de representación de L&W de las clases aritmético cristalinas 222p, con los grupos de capa p222 (No. 19), p₂₁₂₁₂ (No. 20), p₂₁₂₁₂ (No.

21); la $mm2p$, con los grupos $pmm2$ (No. 23), $pma2$ (No. 24), $pba2$ (No. 25); la $m2mp$, con los grupos $pm2m$ (No. 27), $pm2_1b$ (No. 28), $pb2_1m$ (No. 29), $pb2b$ (No. 30), $pm2a$ (No. 31), $pm2_1n$ (No. 32), $pb2_1a$ (No. 33), $pb2n$ (No. 34); la $mmmp$, con los grupos $pmmm$ (No. 37), $pmaa$ (No. 38), $pban$ (No. 39), $pmam$ (No. 40), $pmma$ (No. 41), $pman$ (No. 42), $pbaa$ (No. 43), $pbam$ (No. 44), $pbma$ (No. 45), $pmmn$ (No. 46). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano $p2mm$ (No. 6). El dominio de representación de L&W coincide con la unidad asimétrica.

6.3. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA $c222$ (No. 22)

Entre los grupos de capa de red rectangular centrada he elegido el grupo $c222$ (No. 22), con los datos de los k -vectores en las **Tablas 4 y 5**, y la forma de la zona de Brillouin en las **Figuras 6 y 7**, ya que en el caso que nos ocupa, dependiendo del ángulo γ entre \mathbf{a} y \mathbf{b} , aparecen dos zonas de Brillouin diferentes, pero ambas hexágonos en el plano xy :

1. El caso *agudo*, esto es, con $a > b$, se corresponde con la **Tabla 4** y la zona de Brillouin viene representada por la **Figura 6**.
2. El caso *obtuso*, esto es, con $a < b$, se corresponde con la **Tabla 5** y la zona de Brillouin viene representada por la **Figura 7**.

Las tablas y figuras que aquí se muestran son las mismas que en todos los grupos de capa con grupo recíproco isomorfo al grupo plano $c2mm$ (No. 9), véase **Tabla 1**.

La lista de los k -vectores en ambos casos incluye puntos y líneas especiales de simetría, como se aprecian en la figura. Los puntos Γ , Y_2 en el caso agudo y Γ , Y en el obtuso, se han representado como puntos rojos debido a que son puntos representativos de órbitas en la unidad asimétrica. Por último, el punto Y del caso agudo es cian por ser punto representativo de una órbita perteneciente al dominio de representación de L&W.

La línea Δ_I en el caso agudo y Σ_I en el obtuso, son rojas por tratarse de líneas de simetría de la unidad asimétrica. Por otra parte, las líneas Σ , Δ son, en ambos casos, marrones por tratarse de líneas de simetría que coinciden con las aristas de la unidad

asimétrica. Por último, las líneas de Y por F a Δ_0 en el caso agudo, y de Y a Σ_0 en el caso obtuso, son cian por ser línea de simetría del dominio de representación.

En este ejemplo, para permitir la descripción *uni-arm* se han definido los *flagpoles* $[J_2 Y]$ en el caso agudo, y $[J_2 Y_2]$ en el obtuso, las cuales se representan mediante líneas rojas.

Además, en este caso concreto, encontramos que el dominio de representación de L&W no coincide con la unidad asimétrica.

Tabla 4

Tablas de los k -vectores tal y como aparece en el *Bilbao Crystallographic Server* de las clases aritmético cristalinas 222c, con el grupo de capa c222 (No. 22); la mm2c, con el grupo cmm2 (No. 26); la m2mc, con los grupos cm2m (No. 35), cm2e (No. 36); la mmmc, con los grupos cmmm (No. 47), cmme (No. 48); en el caso agudo ($a > b$). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano c2mm (No. 9). La zona de Brillouin se puede ver en la **Figura 6**.

| k-vector description | | | ITA description | | | |
|--|-----------------|--------------------|------------------|---|-----|---|
| Label | Primitive basis | Conventional basis | Wyckoff Position | | | Coordinates |
| GM | 0,0 | 0,0 | 2 | a | 2mm | 0,0 |
| Y | 1/2,1/2 | 1 | 2 | b | 2mm | 1/2,0 |
| Y~Y ₂ | | | 2 | b | 2mm | 0, 1/2 |
| S | 0,1/2 | 1/2,1/2 | 4 | c | 2.. | 1/4,1/4 |
| SM | u,u | 2u,0 | 4 | d | ..m | x,0 : 0 < x < 1/2 |
| DT=[GM DT ₀] | -u,u ex | 0,2u | 4 | e | .m. | 0,y : 0 < y <= dt ₀ |
| F | 1/2-u,1/2+u ex | 1,2u | 4 | e | .m. | 1/2,y : 0 < y < f ₀ =1/2-dt ₀ |
| F~DT ₁ =[DT ₀ Y ₂] | | | 4 | e | .m. | 0,y : dt ₀ < y < 1/2 |
| DT+DT ₁ =[GM Y ₂] | | | 4 | e | .m. | 0,y : 0 < y < 1/2 |
| GP | u,v | u+v,-u+v | 8 | f | 1 | x,y : 0 < x < 1/4, 0 < y < 1/2 U U x,0 : 0 < x <= 1/4 U U x, 1/2 : 0 < x < 1/4 U U 0,y : 0 < y < 1/2 U U 1/4,y : 0 < y < 1/4 |

Flagpoles: $[J_2 Y]$ x,0: $1/4 < x < 1/2$

Tabla 5

Tablas de los *k*-vectores tal y como aparece en el *Bilbao Crystallographic Server* de las clases aritmético cristalinas 222c, con el grupo de capa c222 (No. 22); la mm2c, con el grupo cmm2 (No. 26); la m2mc, con los grupos cm2m (No. 35), cm2e (No. 36); la mmmc, con los grupos cmmm (No. 47), cmme (No. 48); en el caso obtuso ($a < b$). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano c2mm (No. 9). La zona de Brillouin se puede ver en la **Figura 7**.

| k-vector description | | | ITA description | | | |
|--|---|--------------------|------------------|---|-----|---|
| Label | Primitive basis | Conventional basis | Wyckoff Position | | | Coordinates |
| GM | 0,0 | 0,0 | 2 | a | 2mm | 0,0 |
| Y | -1/2,1/2 | 0,1 | 2 | b | 2mm | 0,1/2 |
| S | 0,1/2 | 1/2,1/2 | 4 | c | 2.. | 1/4,1/4 |
| SM | u,u ex | 2u,0 | 4 | d | ..m | $x,0 : 0 < x \leq sm_0$ |
| C | $\begin{matrix} u- \\ 1/2,u+1/2 \\ ex \end{matrix}$ | 2u,1 | 4 | d | ..m | $x,1/2 : 0 < x < c_0=1/2-sm_0$ |
| C~SM ₁ =[SM ₀ Y ₂] | | | 4 | d | ..m | $x,0 : sm_0 < x < 1/2$ |
| SM+SM ₁ =[GM Y ₂] | | | 4 | d | ..m | $x,0 : 0 < x < 1/2$ |
| DT | -u,u | 0,2u | 4 | e | .m. | 0,y : $0 < y < 1/2$ |
| GP | u,v | v+u,v-u | 8 | f | 1 | $x,y : 0 < x < 1/4, 0 < y < 1/2$ U $U x,0 : 0 < x \leq 1/4$ U $U x,1/2 : 0 < x < 1/4$ U $U 0,y : 0 < y < 1/2$ U $U 1/4,y : 0 < y < 1/4$ |

Flagpoles: [J₂ Y₂] x,0: $1/4 < x < 1/2$

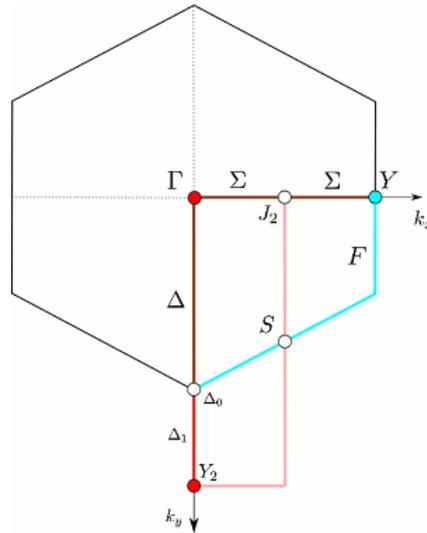


Fig. 6: Zona de Brillouin, unidad asimétrica y dominio de representación de L&W de las clases aritmético cristalinas 222c, con el grupo de capa c222 (No. 22); la mm2c, con el grupo cmm2 (No. 26); la m2mc, con los grupos cm2m (No. 35), cm2e (No. 36); la mmmc, con los grupos cmmm (No. 47), cmme (No. 48). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano c2mm (No. 9). En este caso, se representa el caso agudo ($a > b$). El dominio de representación de L&W es diferente de la unidad asimétrica. Destacar que la figura no se trata de un hexágono perfecto.

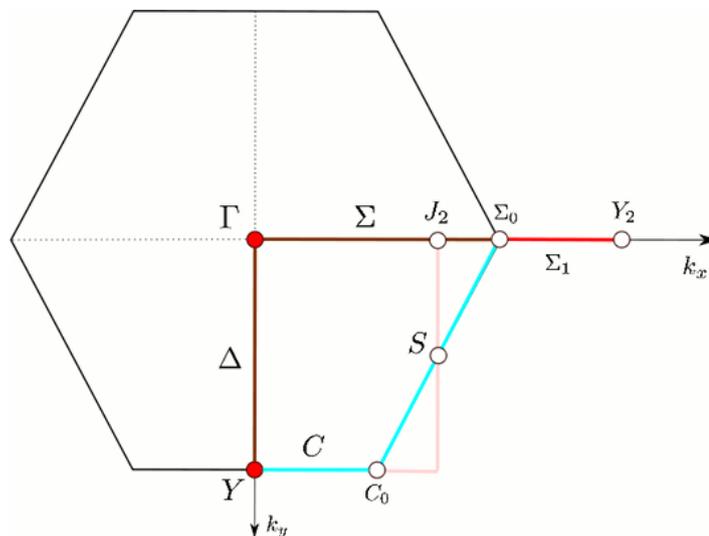


Fig. 7: Zona de Brillouin, unidad asimétrica y dominio de representación de L&W de las clases aritmético cristalinas 222c, con el grupo de capa c222 (No. 22); la mm2c, con el grupo cmm2 (No. 26); la m2mc, con los grupos cm2m (No. 35), cm2e (No. 36); la mmmc, con los grupos cmmm (No. 47), cmme (No. 48). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano c2mm (No. 9). En este caso, se representa el caso obtuso ($a < b$). El dominio de representación

de L&W es diferente de la unidad asimétrica. Destacar que la figura no se trata de un hexágono perfecto.

6.4. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA $p4/m$ (No. 51)

Los casos de redes cuadradas se han representado con la tabla de vectores de onda que se muestra en la **Tabla 6** y la forma de la zona de Brillouin del grupo de capa $p4/m$ (No. 51) que aparece en la **Figura 8**. La tabla y figura que aquí se muestran son las mismas que en todos los grupos de capa con grupo recíproco isomorfo al grupo plano $p4$ (No. 10), véase **Tabla 1**.

La lista de los k -vectores incluye puntos y líneas especiales de simetría, como se aprecian en la figura. Los puntos Γ , X , M se han representado como puntos rojos debido a que son puntos representativos de órbitas en la unidad asimétrica. Las líneas Δ , Y son rosas por tratarse de aristas comunes a la unidad asimétrica y al dominio de representación.

Tabla 6

Tabla de los k -vectores tal y como aparece en el *Bilbao Crystallographic Server* de las clases aritmético cristalinas 4p, con el grupo de capa p4 (No. 49); la -4P, con el grupo p-4 (No. 50); la 4/mp, con los grupos p4/m (No. 51), p4/n (No. 52). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano p4 (No. 10). La zona de Brillouin se puede ver en la **Figura 8**.

| k-vector description | | ITA description | | | |
|----------------------|--------------|------------------|---|-----|--|
| Label | Coefficients | Wyckoff Position | | | Coordinates |
| GM | 0,0 | 1 | a | 4.. | 0,0 |
| M | 1/2,1/2 | 1 | b | 4.. | 1/2,1/2 |
| X | 0,1/2 | 2 | c | 2.. | 0,1/2 |
| SM | u,u ex | 2 | c | 2.. | x,x : $0 < x < 1/2$ |
| DT | 0,u ex | 2 | c | 2.. | 0,y : $0 < y < 1/2$ |
| Y | u,1/2 ex | 2 | c | 2.. | x,1/2 : $0 < x < 1/2$ |
| Y~Y ₁ | | 2 | c | 2.. | 1/2,y : $0 < y < 1/2$ |
| C | u,v ex | 2 | c | 2.. | x,y : $0 < x < y < 1/2$ |
| DA | v,u ex | 2 | c | 2.. | x,y : $0 < y < x < 1/2$ |
| GP | u,v | 4 | d | 1 | x,y $0 \leq x \leq 1/2$, $0 < y < 1/2$ |

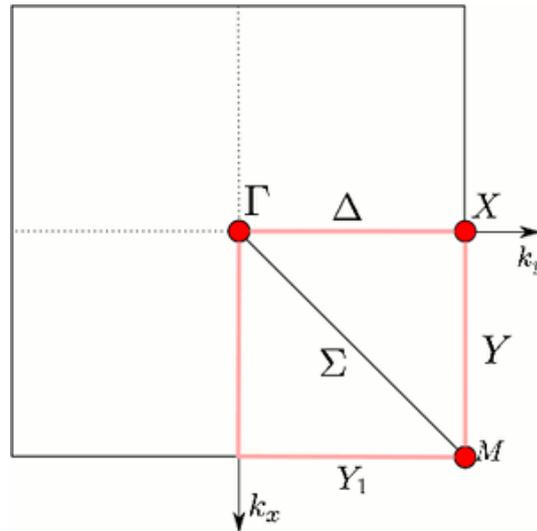


Fig. 8: Zona de Brillouin, unidad asimétrica y dominio de representación de L&W de las clases aritméticas cristalinas $4p$, con el grupo de capa $p4$ (No. 49); la $-4p$, con el grupo $p-4$ (No. 50); la $4/mp$, con los grupos $p4/m$ (No. 51), $p4/n$ (No. 52). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano $p4$ (No. 10). El dominio de representación de L&W coincide con la unidad asimétrica.

6.5. TABLA DE VECTORES DE ONDA Y ZONA DE BRILLOUIN PARA EL GRUPO DE CAPA $p6/mmm$ (No. 80)

En cuanto a las redes hexagonales se ha elegido representarlas mediante la tabla de vectores de onda que se muestra en la **Tabla 7** y la forma de la zona de Brillouin del grupo de capa $p6/mmm$ (No. 80) que aparece en la **Figura 9**. La red recíproca en el caso de una celda hexagonal primitiva es también hexagonal primitiva, y la zona de Brillouin es un hexágono en el plano xy . La tabla y figura que aquí se muestran son las mismas que en todos los grupos de capa con grupo recíproco isomorfo al grupo plano $p6mm$ (No. 17), véase **Tabla 1**.

La lista de los k -vectores incluye puntos y líneas especiales de simetría, como se aprecian en la figura. Los puntos Γ , K , M se han representado como puntos rojos debido a que son puntos representativos de órbitas en la unidad asimétrica. Las líneas Σ , Δ son marrones por tratarse de líneas de simetría que coinciden con las aristas de

la unidad asimétrica. Para terminar, la línea T es azul oscuro por ser arista del dominio de representación o y de la unidad asimétrica.

En este ejemplo, para poder emplear la descripción *uni-arm* se ha definido el *flagpole* $T_1 = [K MC]$.

Tabla 7

Tabla de los k -vectores tal y como aparece en el *Bilbao Crystallographic Server* de las clases aritmético cristalinas 622p, con el grupo de capa p622 (No. 76); la 6mmp, con el grupo p6mm (No. 77); la -6m2p, con el grupo p-6m2 (No. 78); la -62mp, con el grupo p-62m (No. 79); la 6/mmp, con el grupo p6/mmm (No. 80). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano p6mm (No. 17). La zona de Brillouin se puede ver en la **Figura 9**.

| k-vector description | | ITA description | | | |
|--------------------------|--------------|------------------|---|-----|-------------------------------|
| Label | Coefficients | Wyckoff Position | | | Coordinates |
| GM | 0,0 | 1 | a | 6mm | 0,0 |
| K | 1/3,1/3 | 2 | b | 3m. | 2/3,1/3 |
| M | 1/2,0 | 3 | c | 2mm | 1/2,0 |
| SM | u,0 | 6 | d | ..m | $x,0 : 0 < x < 1/2$ |
| LD | u,u ex | 6 | e | .m. | $x,x/2 : 0 < x < 2/3$ |
| T | 1/2-u,2u ex | 6 | e | .m. | $x+1/2,2x : 0 < x < 1/6$ |
| T~T ₁ =[K MC] | | 6 | e | .m. | $x,x/2 : 2/3 < x < 1$ |
| GP | u,v | 12 | f | 1 | $x,y : 0 < y < x/2, 2x-1 < y$ |

Flagpoles: T₁=[K MC] $x,x/2 : 2/3 < x < 1$

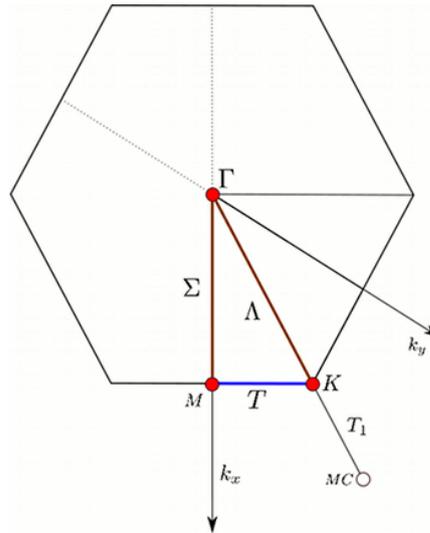


Fig. 9: Zona de Brillouin, unidad asimétrica y dominio de representación de L&W de las clases aritmético cristalinas 622p, con el grupo de capa p622 (No. 76); la 6mmp, con el grupo p6mm (No. 77); la -6m2p, con el grupo p-6m2 (No. 78); la -62mp, con el grupo p-62m (No. 79); la 6/mmmp, con el grupo p6/mmm (No. 80). El grupo recíproco de todas ellas es isomorfo al grupo plano p6mm (No. 17). El dominio de representación de L&W coincide con la unidad asimétrica.

7. CONCLUSIONES

Con este trabajo de investigación he aprendido el método de los grupos recíprocos y lo he aplicado en los casos de los grupos de capa, además de haber colaborado en el crecimiento del *Bilbao Crystallographic Server* mediante una nueva base de datos, en la cual he participado desarrollando los casos expuestos en la **Sección 6** de esta memoria y con un nuevo programa llamado *KVEC* que he desarrollado e implementado en el servidor para dar acceso a esta información. De esta manera, el servidor cuenta con una nueva herramienta que proporciona información sobre el espacio recíproco de los 80 grupos de capa mediante tablas que contienen la descripción de los k -vectores y figuras que muestran de forma gráfica las zonas de Brillouin. En ella se comparan los dominios de representación y las listas de k -vectores especiales en las tablas de L&W con las figuras y descripciones de vectores de onda de los grupos planos en *IT A*, basadas en el planteamiento que se sirve del isomorfismo entre los grupos recíprocos, los planos, y los grupos simórficos. Esta herramienta, junto con de la base de datos cristalográficos, asientan las bases para desarrollar en un futuro herramientas más complejas para el estudio estructural y de las propiedades de los materiales de capa o multicapa.

Durante la elaboración del trabajo, y para poder desarrollar el programa *KVEC*, he tenido que aprender a trabajar con el lenguaje de programación PEARL [16] y, para el diseño de los formularios web del programa, el lenguaje HTML [8]. Para el desarrollo de las bases de datos se ha optado por el formato XML, el cual también he necesitado estudiar y, así, poder aplicarlo. En el caso de las figuras de las zonas de Brillouin, se han dibujado empleando el programa *Inkspace*, con el que también he tenido que familiarizarme. Por último, para poder trabajar en el servidor, he necesitado adquirir algunas nociones básicas del lenguaje de programación *Bash* y del editor de textos *Vim*.

Llegados aquí, se puede concluir que los dos objetivos iniciales del trabajo, planteados en la introducción de este texto, se han llevado a cabo.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Aroyo, M. I. & Wondratschek, H. (1995). *Crystallographic viewpoints in the classification of space-group representations*. *Z. Kristallogr.* **210**. 175-192.
2. Aroyo, M. I., Orobengoa, D., de la Flor, G., Tasci, E. S., Perez-Mato, J. M. & Wondratschek, H. (2014). *Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server*. *Acta Cryst. A* **70**. 126-137.
3. Aroyo, M. I., Perez-Mato, J. M., Capillas, C., Kroumova, E., Ivantchev, S., Madariaga, G., Kirov, A. & Wondratschek, H. (2006). *Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs*. *Z. Kristallogr.* **221**. 15-27.
4. Ashcroft, N. W. & Mermin N. D. (1976). *Solid State Physics*. Harcourt, Inc
5. Bilbao Crystallographic Server (2015). <http://www.cryst.ehu.es/>.
6. Evarestov, R. A. (2007). *Quantum Chemistry of Solids. LCAO Treatment of Crystals and Nanostructure*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
7. Evarestov, R. A. & Smirnov, R. (1997). *Site Symmetry in Crystals. Theory and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
8. Ford, A & Flynn, P. *HTML Quick Reference Guide*.
9. Hahn, T. & Wondratschek, H. (1994). *Symmetry of crystals. Introduction to International Tables for Crystallography, Vol. A*. Heron Press Ltd, Sofía, Bulgaria.
10. *International Tables for Crystallography* (2005). Vol. A: *Space-Group Symmetry*, edited by Th. Hahn, 5th ed. Heidelberg: Springer. Abreviado IT A.
11. *International Tables for Crystallography* (2002). Vol. E: *Subperiodic Groups*, edited by V. Kopsky & D. Litvin. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. Abreviado IT E.
12. Julian, M. M. (2008). *Foundations of crystallography with computer applications*. Boca Ratón, FL: CRC Press.
13. Litvin, D. B. & Wike, T. R. (1991). *Character Tables and Compatibility Relations of The Eighty Layer Groups and Seventeen Plane Groups*. Plenum Press, New York. Abreviado L&W.

14. Milosevic, I., Nikolic, B., Damnjanovic, M. & Krcmar, M. (2008). *Irreducible representations of diperiodic Groups*. J.Phys A **31**. 0-29.
15. Müller, U. (2013). *Symmetry Relationships between Crystal Structures. Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*. OUP Oxford.
16. Schwartz, R., Christiansen, T. & Wall L. (1997). *Learning Perl*. O'Reilly Media.
17. Souvignier, B. Comunicación privada del 2013.