

CRISTALLOGRAFIA RETICOLARE

Mentre la cristallografia morfologica si occupa delle proprietà geometriche della forma esterna dei cristalli,

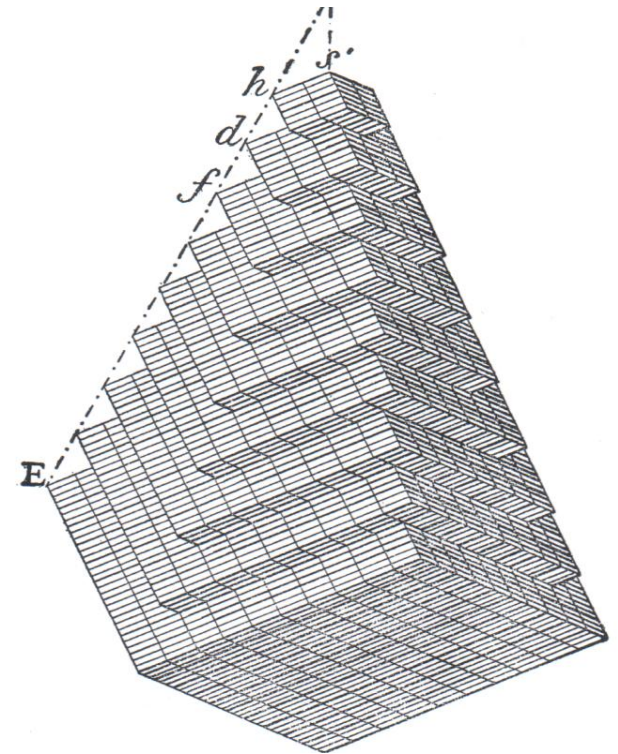
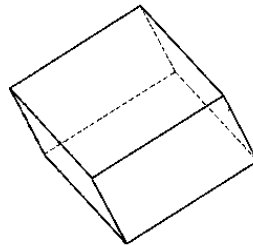
la cristallografia reticolare studia le proprietà geometriche della struttura interna dello stato cristallino, sulla base di un'ipotesi avanzata sul finire del XVIII secolo e sviluppata nel secolo successivo.

La validità di questa ipotesi, sempre confermata indirettamente, fu comprovata per via sperimentale solo nel 1912, quando i cristalli furono usati come reticolo di diffrazione dei raggi X.

Punto di partenza: l'ipotesi strutturale di Haüy

Come si è visto nella sezione “Cristallografia Morfologica”, Haüy (1743-1826) considerava i cristalli costituiti dalla ripetizione nelle tre direzioni dello spazio della *molecola integrante*, cioè della più piccola unità strutturale di base. Questa si può ricavare dalla sfaldatura.

Nel caso della calcite, il poliedro di sfaldatura è un romboedro, che si può ottenere dalla sfaldatura dei cristalli di calcite di qualunque forma e origine.

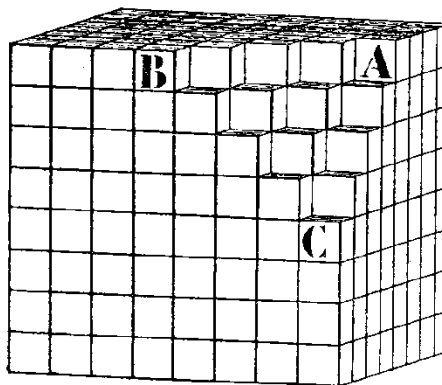


A destra, scalenoedro di calcite formato dalla riunione di un grandissimo numero di romboedrini.
Disegno di Haüy.

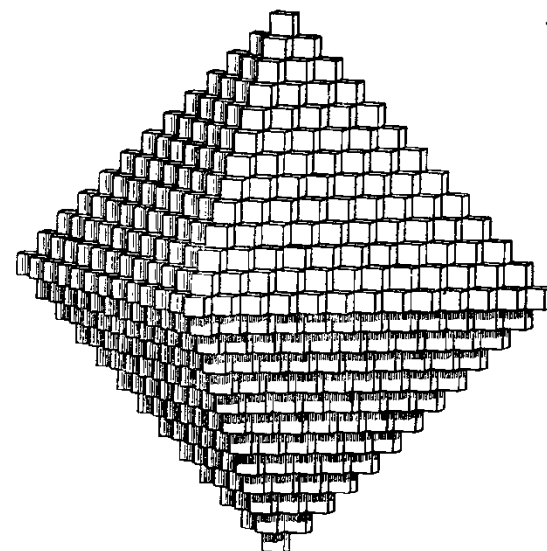
Nel caso del salgemma, NaCl, il poliedro di sfaldatura è un cubetto, che diventa così la “molecola integrante”.

Dal modo con cui si uniscono i minuscoli cubetti si possono ottenere forme cristalline diverse:

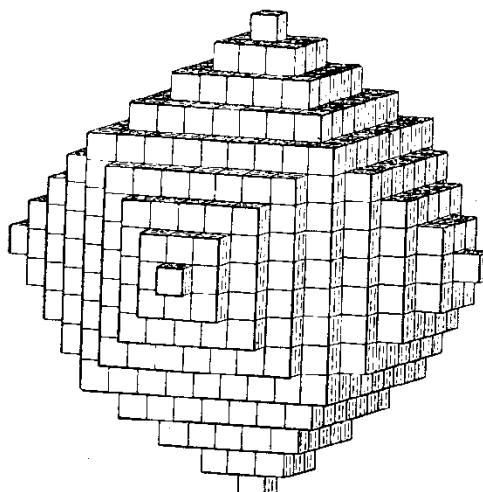
- a) cubo
- b) ottaedro
- c) rombododecaedro
- d) tetracisesaedro



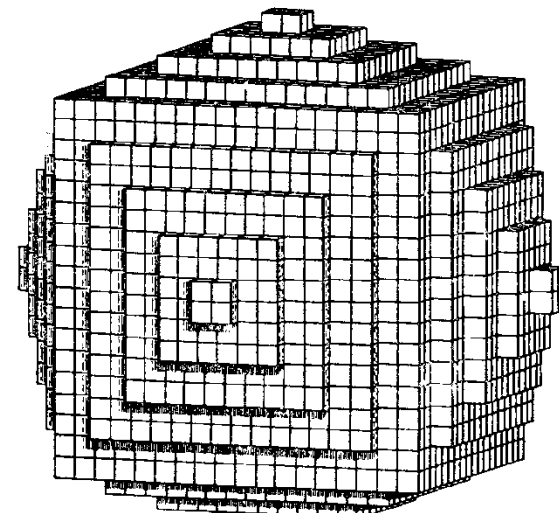
a



b



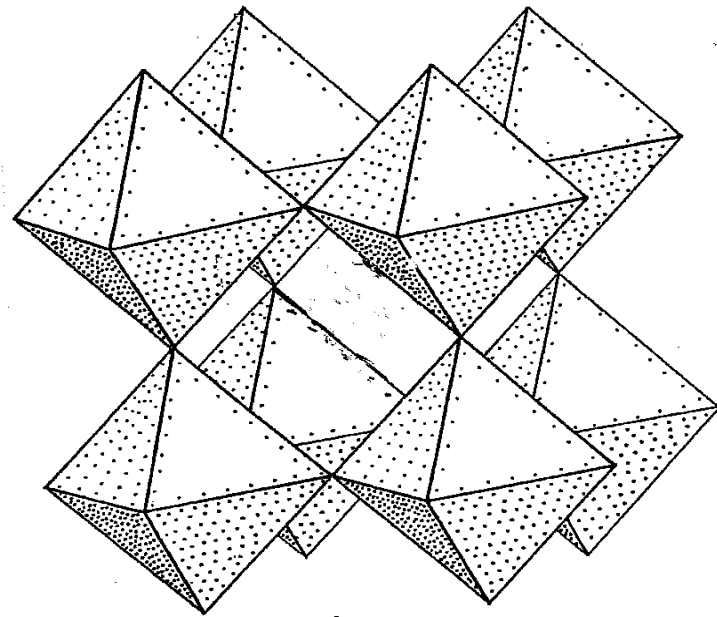
c



d

Però ci sono cristalli che non hanno sfaldatura, come il quarzo. Altri hanno sfaldatura, ma con il relativo poliedro non si riesce a riempire lo spazio. E' il caso, ad es., della fluorite, CaF_2 che ha sfaldatura ottaedrica: con ottaedri non si riempie lo spazio, rimangono dei vuoti nella struttura. Inoltre il cristallo concepito come un tutto continuo presenta difficoltà per spiegare la dilatazione termica e sembrava incompatibile con la nascente teoria atomica.

**Dunque crisi
dell'ipotesi strutturale:
non sembra più valida!**

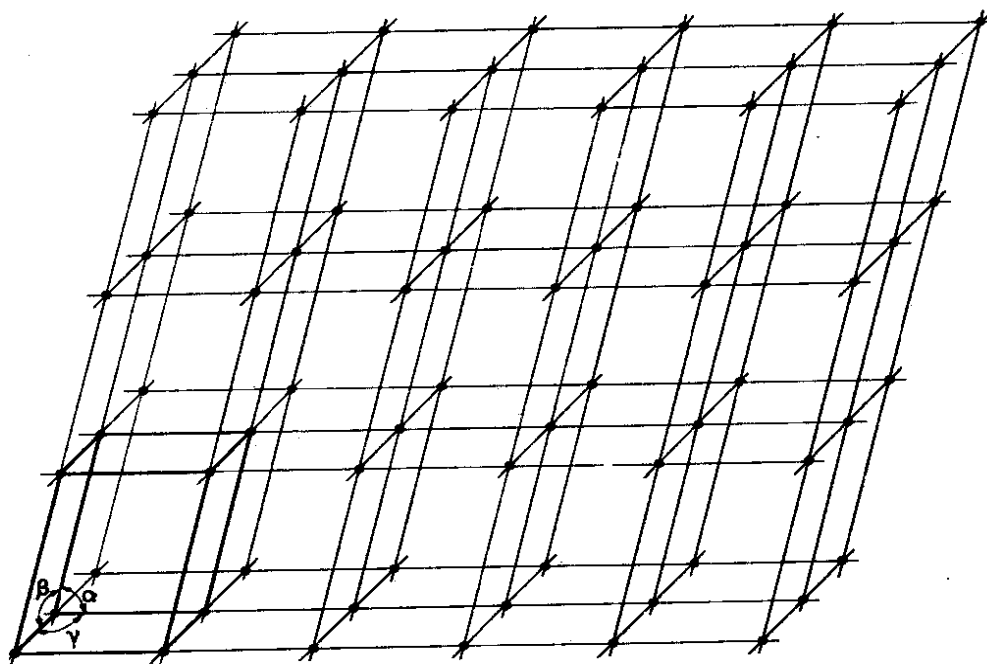


Tuttavia la legge di Haüy (o della razionalità degli indici), che era basata su questa ipotesi, trovava sempre conferma dallo studio della morfologia dei cristalli. Come risolvere la contraddizione?

Delafosse, un allievo di Haüy, pensò di rinunciare alla “fisicità” della molecola integrante e di sostituirla con un punto - che poteva essere, ad es., il baricentro. In tal modo si passava da una concezione fisica a una puramente geometrica.

Egli ottenne così un insieme di punti che manteneva la specificità della concezione di Haüy, cioè il carattere della ripetizione periodica, o **periodicità**.

Ma fu **Bravais** (1848) che sviluppò in modo rigoroso la teoria reticolare.



Porzione di reticolo

A questo insieme di punti fu dato il nome di **RETICOLO** - ed è il concetto fondamentale della cristallografia strutturale

Cos'è il **reticolo**?

un insieme omogeneo di un numero infinito di punti

Il termine di insieme è intuitivo, come quelli di numero e di infinito.

Il termine chiave è **omogeneo**: significa che ogni punto ha intorno a sé un ambiente identico a quello di tutti gli altri, il che equivale a dire che tutti i punti sono uguali e indistinguibili l'uno dall'altro – purché il sistema di punti sia concepito esteso all'infinito.

Questo sistema ordinato di punti corrisponde all'**ordine cristallino**.

I reticoli possono essere **uni-, bi-, tri-dimensionali**.

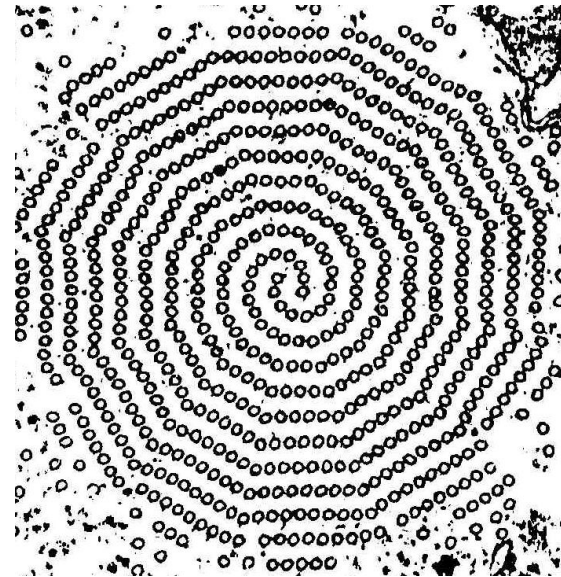
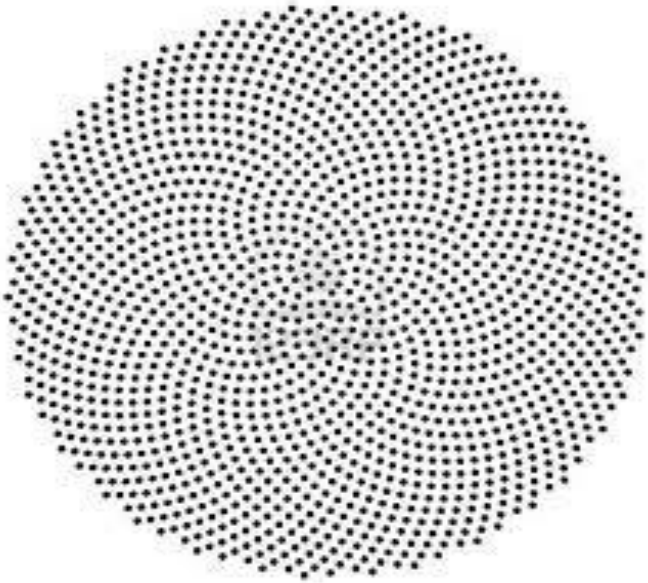
Dopo un breve cenno ai reticoli unidimensionali, si tratterà di quelli bidimensionali, la comprensione dei quali renderà più facile lo studio di quelli tridimensionali.

Ci sono peraltro cristalli molto estesi in due dimensioni da poter essere ritenuti bidimensionali. E “strutture” bidimensionali sono comuni nella vita di ogni giorno: la disposizione delle tegole di un tetto, la pavimentazione di alloggi, piazze e strade, i motivi decorativi di tessuti, carta da parati, ecc., sono tutti costruiti su reticoli!

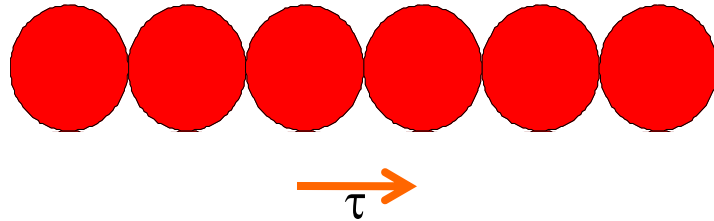
Questi sistemi di punti formano un reticolo?

No. Sono ordinati, ma non secondo l'ordine cristallino.

L'ordine cristallino è costituito da punti indistinguibili l'uno dall'altro , periodicamente distanti, – sono tutti uguali !-, mentre in queste strutture ogni punto è diverso per posizione da tutti gli altri.



Reticolo *unidimensionale* (1D)



Siano dati infiniti oggetti tutti uguali (in questo caso dei cerchi) disposti l'uno accanto all'altro lungo una sola direzione. Sostituendo ciascun oggetto, ad es. il centro con un punto, si ottiene un sistema di punti che se esteso all'infinito costituisce il **reticolo unidimensionale**. Tutti i punti sono alla medesima distanza l'uno dall'altro: questa distanza costituisce il **periodo di identità** del reticolo.

Il reticolo così definito presenta **un nuovo elemento di simmetria**:

il **VETTORE di TRASLAZIONE, τ** (indicato dalla freccia).

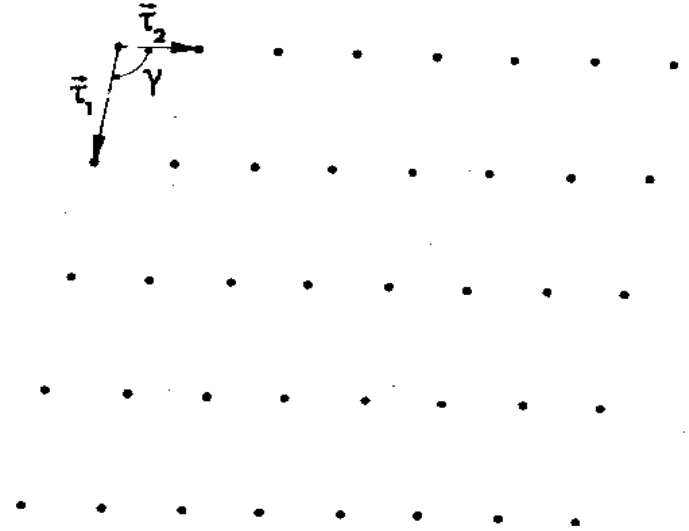
Uno qualunque degli infiniti punti può essere raggiunto dall'operazione **$\mathbf{T} = u \tau$** dove **u** è un numero intero, compreso tra $-\infty$ e $+\infty$ (zero compreso).

La relazione **$\mathbf{T} = u \tau$** è anche la definizione vettoriale del reticolo 1D.

Reticolo *bidimensionale* (2D)



a)



b)

a) un insieme ordinato di oggetti nel piano

b) sostituendo ogni oggetto con un punto, si ottiene il corrispondente reticolo (in realtà, b) è una porzione).

a) rappresenta una **struttura**, cioè un insieme ordinato di oggetti specifici;

b) rappresenta un **reticolo**, cioè un insieme infinito e omogeneo di punti.

N.B. strutture diverse possono avere lo stesso tipo di reticolo!

Elementi del reticolo bidimensionale

Nodo: punto del reticolo

Filare: retta che passa per due punti del reticolo

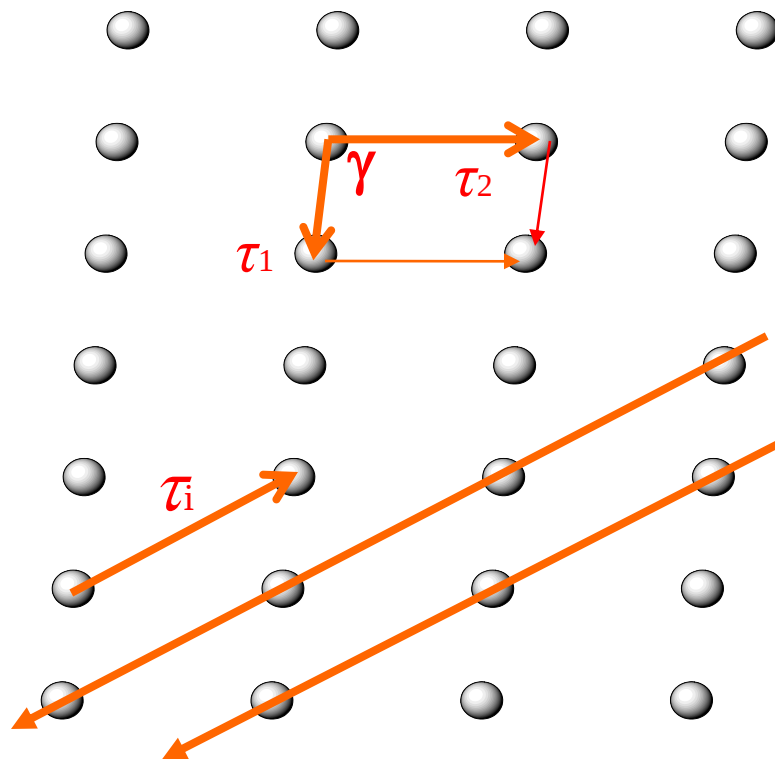
Vettori di traslazione τ_1 , τ_2 , τ_i : elementi di simmetria del reticolo che collegano i nodi a distanza periodica lungo i filari.

Periodi di identità: i moduli dei vettori:

$|\tau_1| = a$, $|\tau_2| = b$, e di $|\tau_i|$, ecc.

Maglia: il parallelogrammo definito dai vettori τ_1 e τ_2 . E' la più piccola unità del reticolo bidimensionale.

Costanti reticolari: i moduli di $|\tau_1|$ e di $|\tau_2|$, e l'angolo γ formato da τ_1 con τ_2 , cioè
 a, b, γ

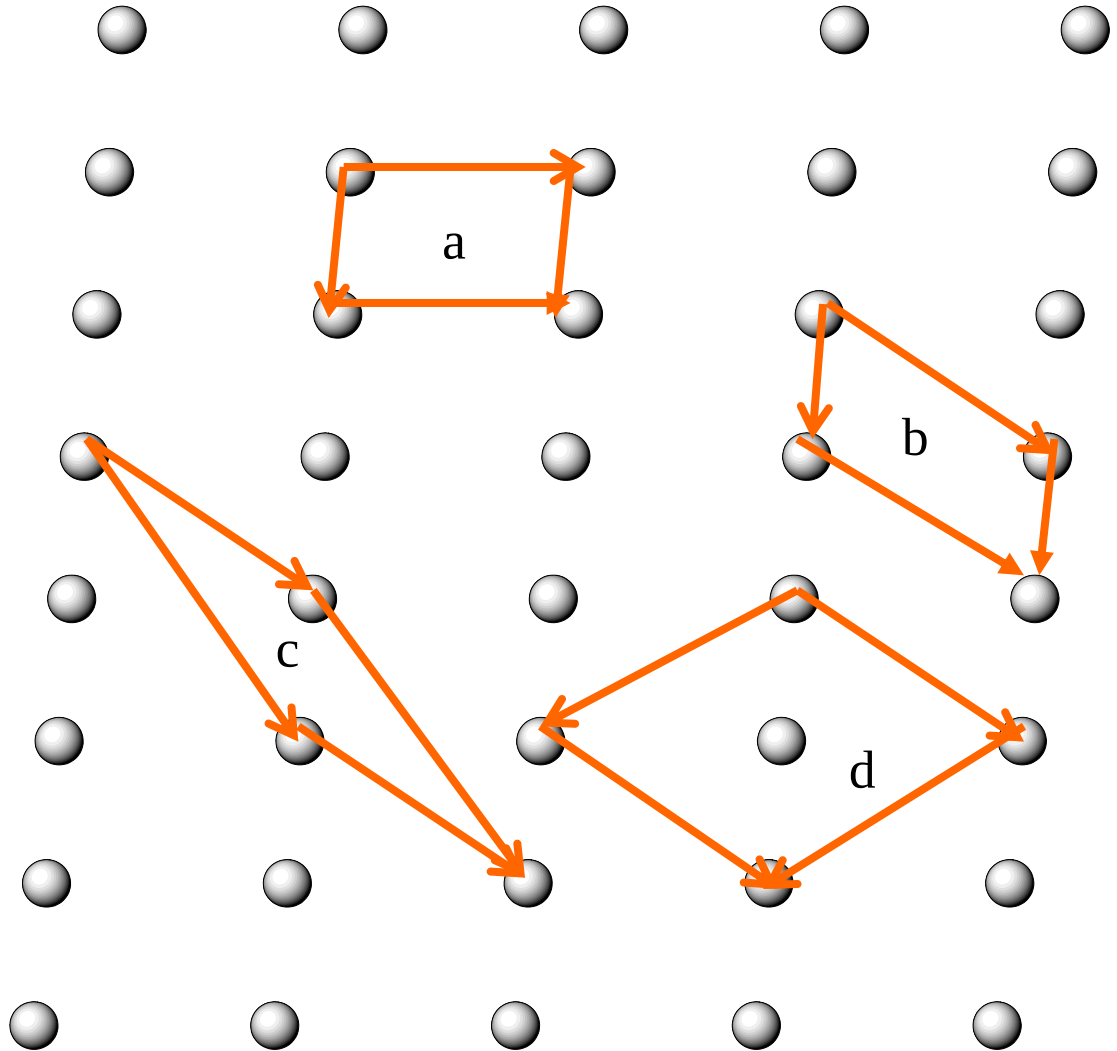


Scelta della maglia

Sono possibili più maglie.
Si sceglie in genere quella
che ha i vettori più corti, e
l'angolo γ più vicino a 90° .

Le maglie **a), b), c)**
contengono un solo punto e
sono dette **primitive o
semplici** (per il conteggio, si
ricordi che ogni punto è condiviso
da 4 maglie adiacenti, quindi vale
 $1/4$); inoltre hanno la stessa
area.

d) La **maglia d)** è **doppia**:
contiene due punti, uno ai
vertici e uno al centro.



La **SIMMETRIA**

I reticoli bidimensionali possono presentare altre **simmetrie** oltre quella traslazionale.

La simmetria di un reticolo bidimensionale si può evidenziare mediante **operazioni** di

Rotazione intorno a un **punto**

Riflessione rispetto a una **linea**

Punto di rotazione

Linea di riflessione sono gli **elementi di simmetria** del reticolo 2D

Quali e quanti sono gli elementi di simmetria **compatibili** con un reticolo 2D ?

→ Sono possibili solo **quelli che non distruggono il reticolo** (cioè la disposizione ordinata e periodica dei punti).

Esaminiamo la **ROTAZIONE**

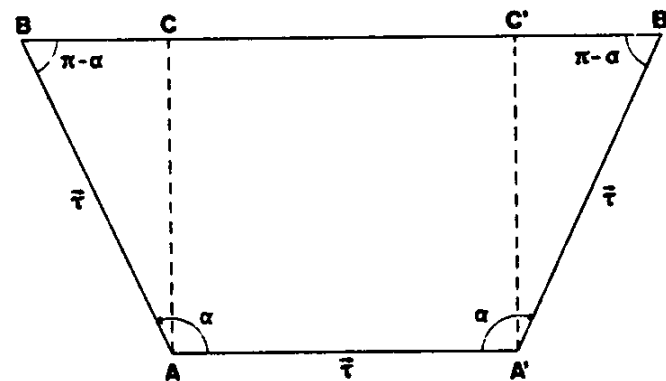
Siano A e A' due punti di un reticolo legati dal vettore τ . Applichiamo in A un punto di rotazione con angolo di rotazione α . Questo porterà il punto A' in B, mentre il punto di rotazione, presente in A', porterà A in B'. Per BB' passa un filare che necessariamente è parallelo a AA'.

Affinché B e B' siano punti del reticolo, deve essere

$$BB' = m \tau$$

dove m è un numero intero, positivo o negativo, 0 compreso.

Dalla figura si ricava che



$$BB' = CC' + BC + C'B' = AA' + 2 \tau \cos(\pi - \alpha) = \tau + 2 \tau \cos(\pi - \alpha)$$

$$\text{da cui: } m \tau = \tau - 2 \tau \cos \alpha \quad \text{ossia}$$

$$m = 1 - 2 \cos \alpha$$

e quindi:

$$\cos \alpha = \frac{1 - m}{2}$$

ossia, ponendo $1 - m = M$

$$\cos \alpha = \frac{M}{2}$$

Poiché $\cos \alpha \leq |1|$ e poiché M deve essere un numero intero, in quanto m è intero, risulta la tabella:

Conclusione:

L'angolo di rotazione α può assumere solo valori ben definiti e limitati, imposti dal reticolo.

α è legato all'**ordine n** del punto di rotazione dalla relazione

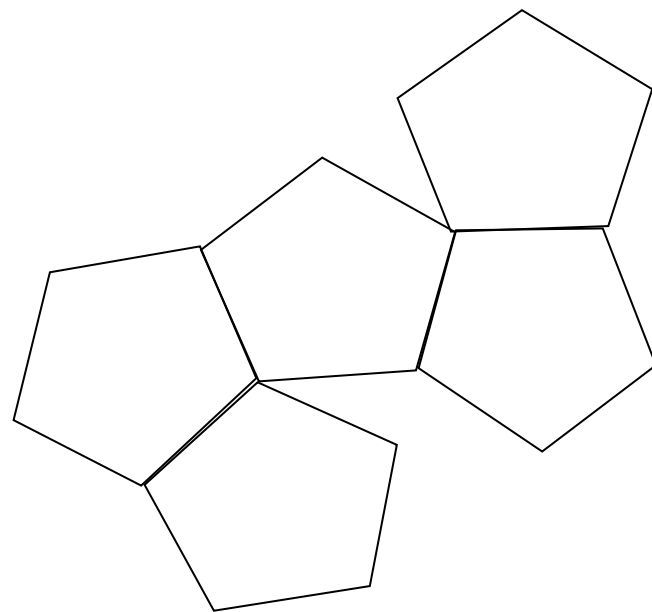
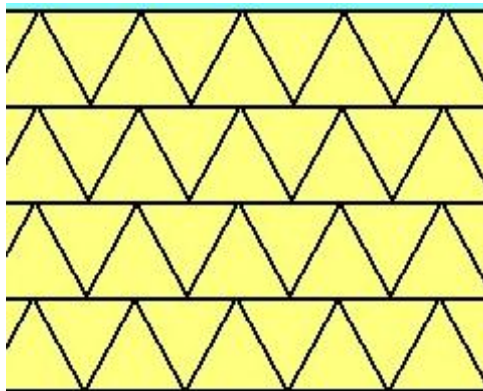
$$\alpha = 360^\circ / n$$

N.B. non ci sono punti di rotazione con $n = 5$ e $n > 6$!

M	$\cos \alpha$	α°	Ordine n del punto di rotaz.
2	1	360°	1
1	$\frac{1}{2}$	60°	6
0	0	90°	4
-1	$-\frac{1}{2}$	120°	3
-2	-1	180°	2

Il corrispettivo geometrico-strutturale di questo risultato è che il piano può essere perfettamente ricoperto solo da rettangoli, triangoli equilateri, quadrati, esagoni regolari.

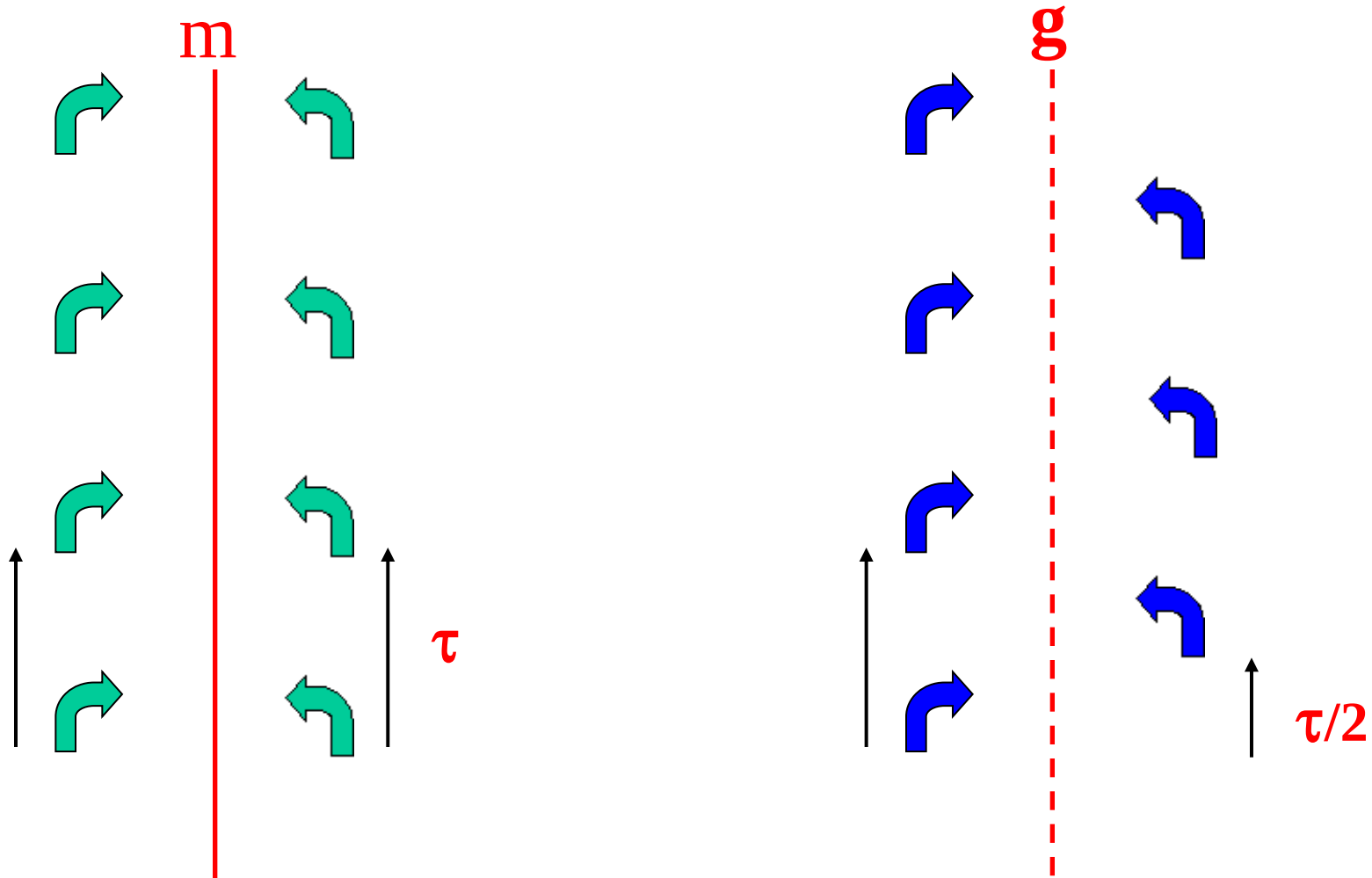
Con pentagoni, ottagoni, anche regolari ecc. rimangono spazi vuoti !



Pentagoni regolari

e ora la **RIFLESSIONE**

Nel bidimensionale si possono trovare oggetti messi in relazione da una riflessione rispetto a una linea **m**, e anche mediante la combinazione di una linea **m** con uno scorrimento di $\tau/2$. In questo caso la linea è detta **g** (da *glide*)



Riassumendo,
gli **elementi di simmetria** del reticolo bidimensionale sono:

i punti di rotazione di ordine **1, 2, 3, 4, 6**

le linee di riflessione **m**

le linee di riflessione con scorrimento **g**

Questi elementi di simmetria condizionano i tipi possibili di reticoli bidimensionali.

Quanti sono allora i tipi di reticoli bidimensionali possibili ?

Per rispondere a questa domanda, associamo al reticolo in modo sistematico gli elementi di simmetria sopra elencati. → Metodo empirico!

Si tenga presente che c'è interazione reciproca tra gli elementi di simmetria e i vettori di traslazione del reticolo: gli uni agiscono sugli altri.

TIPI DI RETICOLI 2D

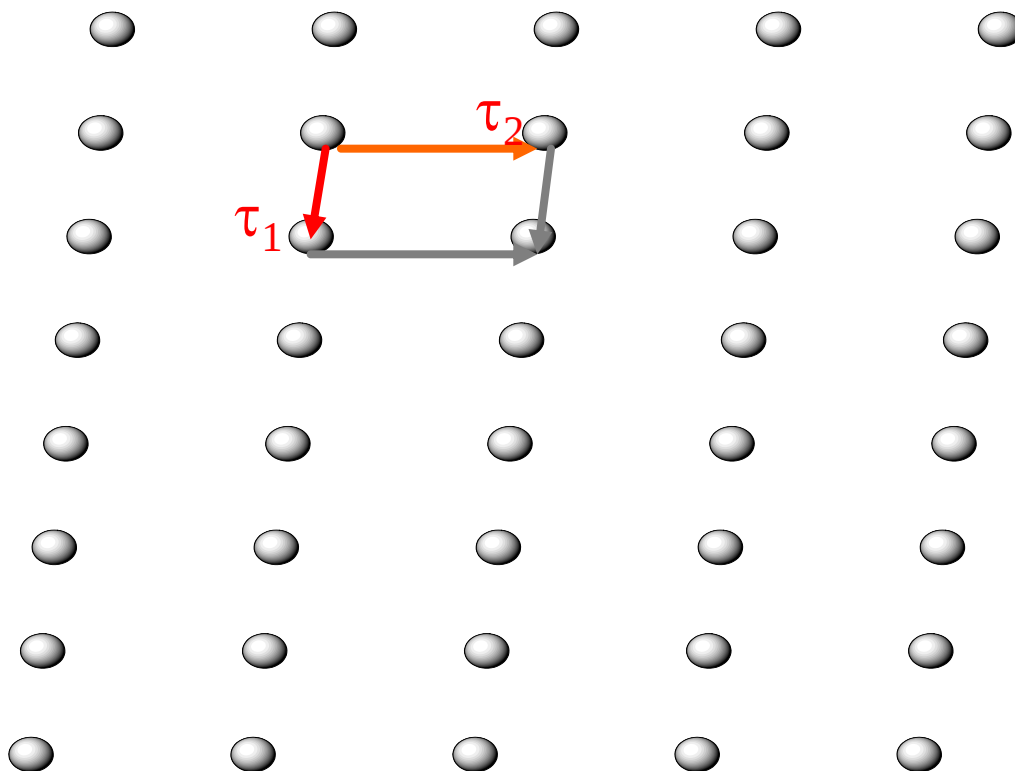
Il reticolo qui disegnato è compatibile con il punto di rotazione di **ordine $n=2$** .

Il **reticolo** è detto **obliquo**, in cui **$\tau_1 \neq \tau_2$ $\gamma \neq 90$**

La maglia elementare è primitiva **p**

Ogni punto del reticolo
è anche punto di
rotazione di ordine 2.

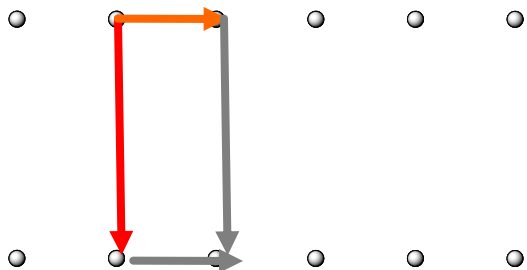
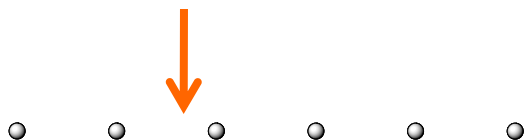
Punti di rotazione con n
= 2 ci sono anche a metà
dei lati delle infinite
maglie e anche al centro
di queste.



Per essere compatibile con una linea di riflessione **m** o con una linea di riflessione con scorrimento **g**, il **reticolo** deve diventare **rettangolare**.

Deve cioè essere $\tau_1 \neq \tau_2$ $\gamma = 90$

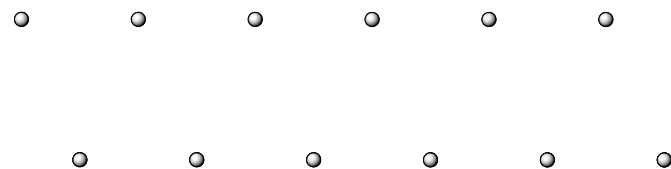
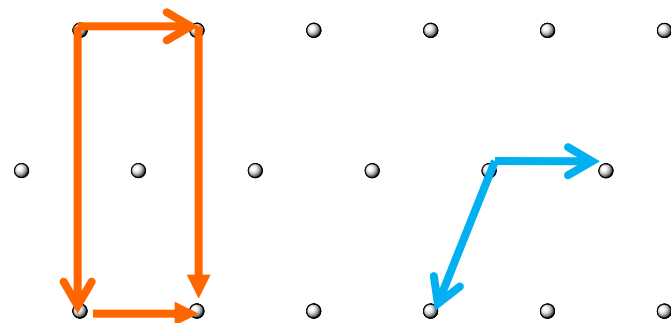
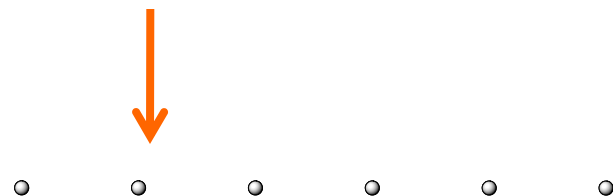
Maglia primitiva **p**



Il reticolo rettangolare può contenere un punto al centro della maglia → In questo caso il reticolo è detto “**centrato**” e la maglia è doppia.

Non è consigliabile la scelta a fianco, perché non compatibile con gli elementi di simmetria.

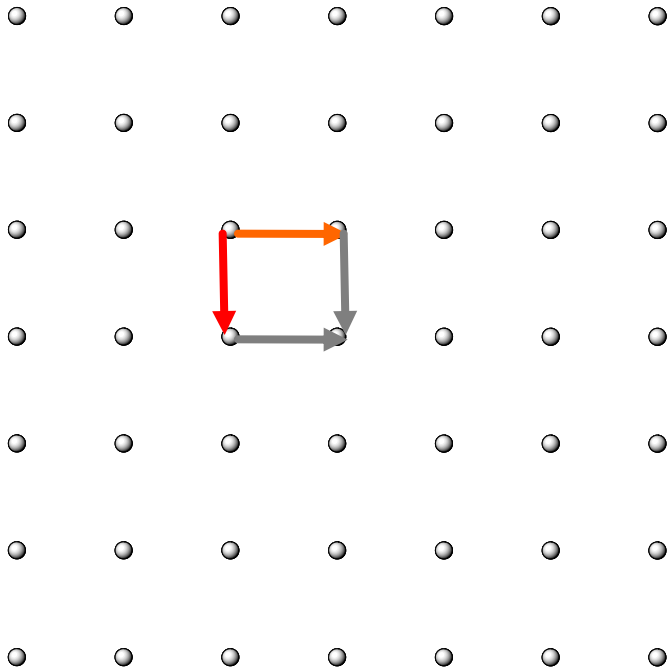
Maglia entrata **c**



Con un punto di rotazione $n = 4$ il **reticolo** deve essere **quadrato**:

$$\tau_1 = \tau_2 \quad \gamma = 90$$

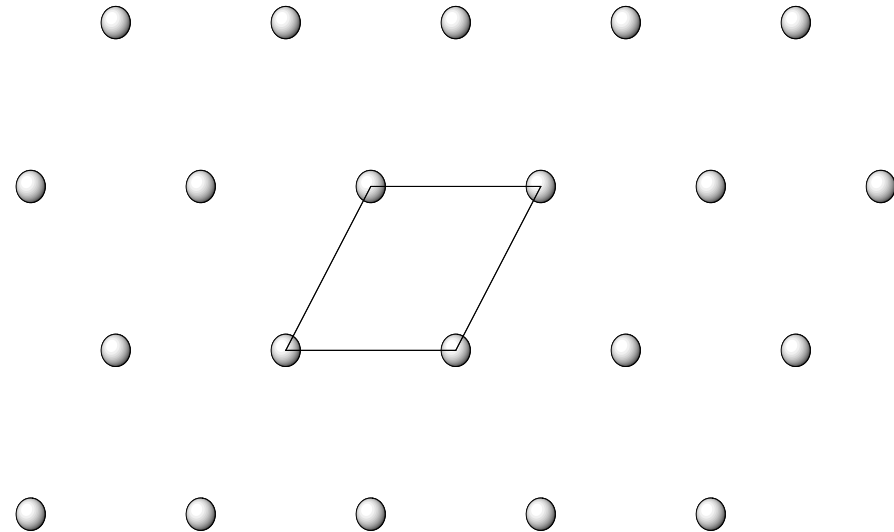
Maglia primitiva p



Con i punti di rotazione $n = 3, n = 6$, il **reticolo** deve essere **esagonale**:

$$\tau_1 = \tau_2 \quad \gamma = 120$$

Maglia primitiva p



Quindi in totale → 5 reticoli bidimensionali

Obliquo	p	$\tau_1 \neq \tau_2$	$\gamma \neq 90^\circ$
Rettangolare	p	$\tau_1 \neq \tau_2$	$\gamma = 90^\circ$
Rettangolare centrato	c	$\tau_1 \neq \tau_2$	$\gamma = 90^\circ$
Quadrato	p	$\tau_1 = \tau_2$	$\gamma = 90^\circ$
Esagonale	p	$\tau_1 = \tau_2$	$\gamma = 120^\circ$

Ogni reticolo è compatibile solo con definiti elementi di simmetria.
Precisamente:

- Il reticolo obliquo con 1, 2
- Il reticolo rettangolare primitivo con m, g
- Il reticolo rettangolare centrato con m, g
- Il reticolo quadrato con 4, m, g
- Il reticolo esagonale con 3, 6, m,

Associando a ciascun tipo di reticolo gli elementi di simmetria indicati, si ricavano tutti i modi possibili di disporre un oggetto nello spazio bidimensionale in modo che risulti una struttura ordinata e periodica, cioè di tipo “cristallino”.

Le combinazioni di tutti gli elementi di simmetria del bidimensionale con i 5 reticoli bidimensionali sono dette →

GRUPPI SPAZIALI BIDIMENSIONALI

Sono le combinazioni di tutti gli elementi di simmetria del bidimensionale con i 5 reticoli bidimensionali

Si può dimostrare che i gruppi spaziali ammontano a **17**.

Si hanno cioè in tutto 17 modi possibili per creare strutture “cristalline” in un piano.

Simbologgiatura dei gruppi spaziali 2D

Essi si simboleggiano indicando il tipo di reticolo, seguito dal simbolo degli elementi di simmetria essenziali per definire il gruppo spaziale.

p1 p2

reticolo obliquo

pm pg pmm pmg pgg cm cmm

reticolo rettangolare

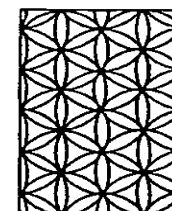
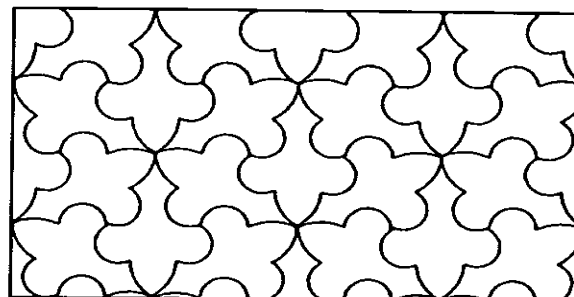
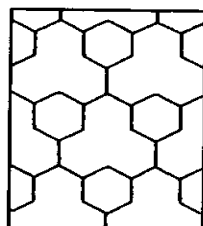
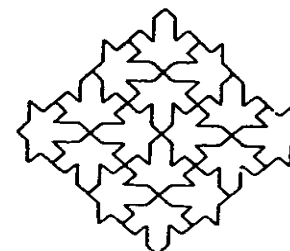
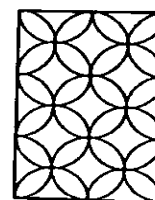
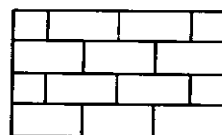
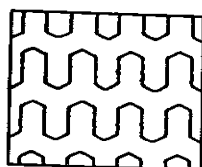
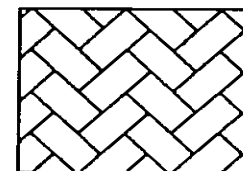
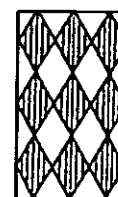
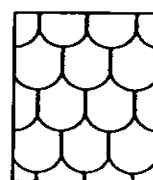
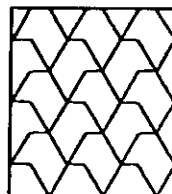
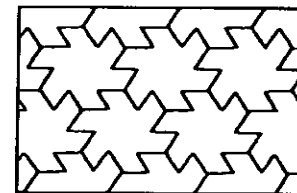
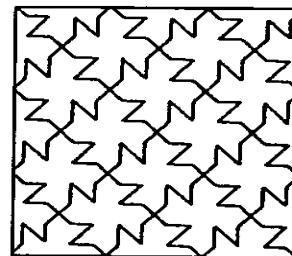
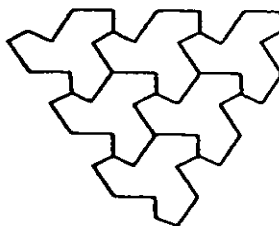
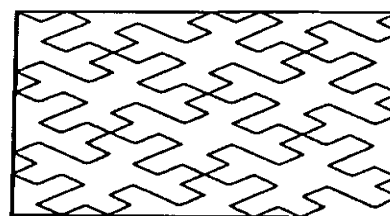
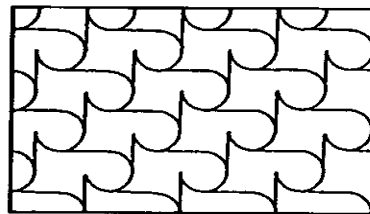
p4 p4m p4g

reticolo quadrato

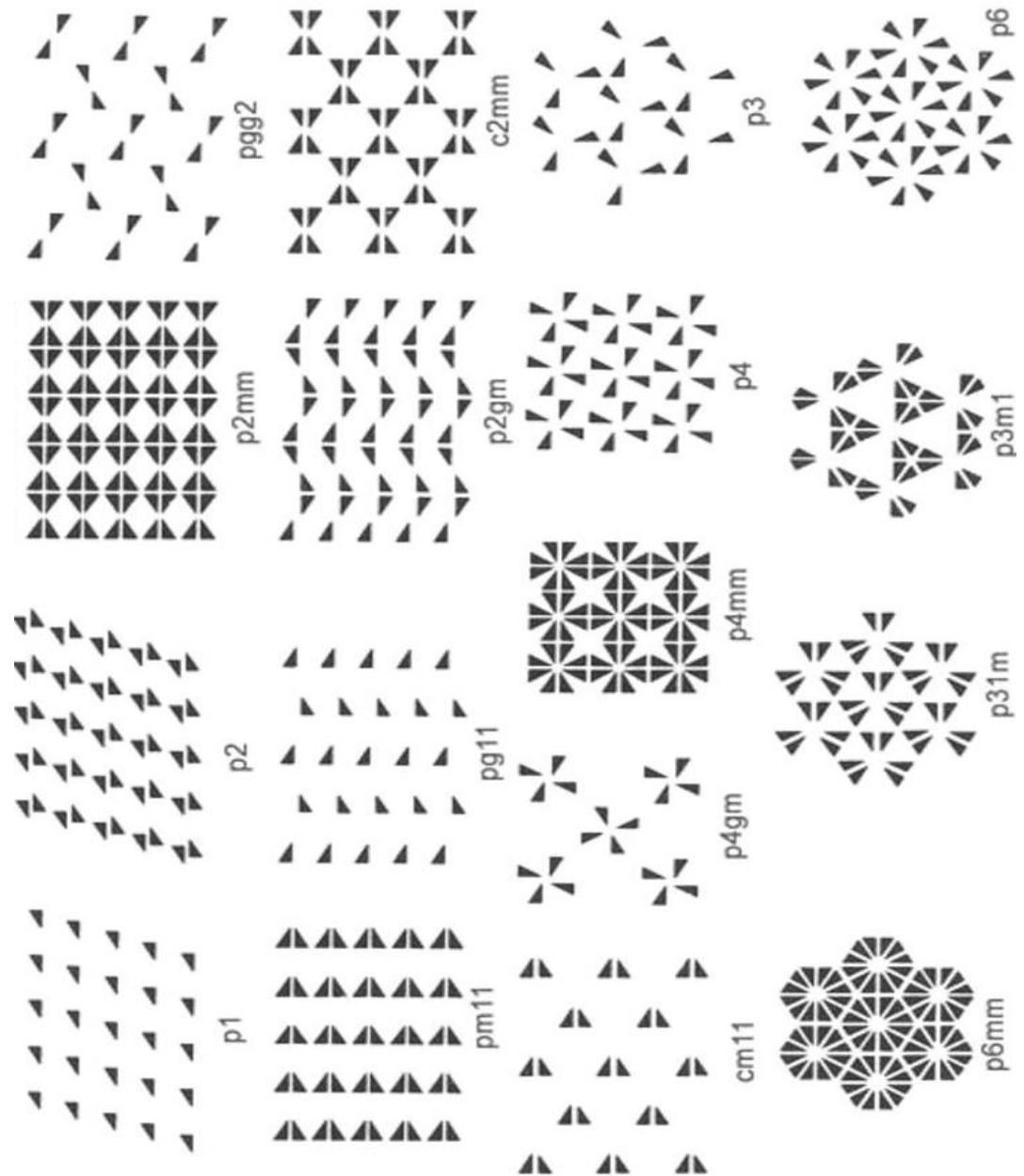
p3 p3m1 p31m p6 p6m

reticolo esagonale

Ecco i 17 gruppi spaziali 2D
come visti da G. Polya nel
1924



E come Buerger nel 1963
con un triangolo
rettangolo ha creato 17
strutture “cristalline”
corrispondenti ai 17
gruppi spaziali 2D.



Con le informazioni precedenti è possibile descrivere in modo sintetico e razionale qualunque struttura “cristallina” bidimensionale. Esempi ormai famosi sono i disegni di Escher, alcuni dei quali sono qui riportati e descritti.

Data una struttura bidimensionale, come si trova il gruppo spaziale?

La prima operazione da fare è trovare gli elementi di simmetria fondamentali della struttura – alcuni possono essere derivati (ad es., nel caso di due linee in ortogonali, alla loro intersezione si origina necessariamente un punto di rotazione di ordine 2, che è dunque un elemento di simmetria derivato).

Il riconoscimento della simmetria è determinante, perché sono gli elementi di simmetria che condizionano la scelta dei vettori τ_1 e τ_2 della maglia, e quindi il tipo di reticolo e il gruppo spaziale.

Si procede quindi a stabilire le coordinate di tutti gli oggetti contenuti nella maglia. τ_1 viene preso come asse delle x, τ_2 delle y.

Nel caso delle figure di Escher la cosa non è facile perché spesso si tratta di oggetti complicati e fantastici. Nel caso di atomi, invece, la cosa è più semplice perché è sufficiente dare le coordinate del baricentro degli atomi contenuti nella maglia.

Si ricava infine il numero Z degli oggetti (atomi) presenti nella maglia.

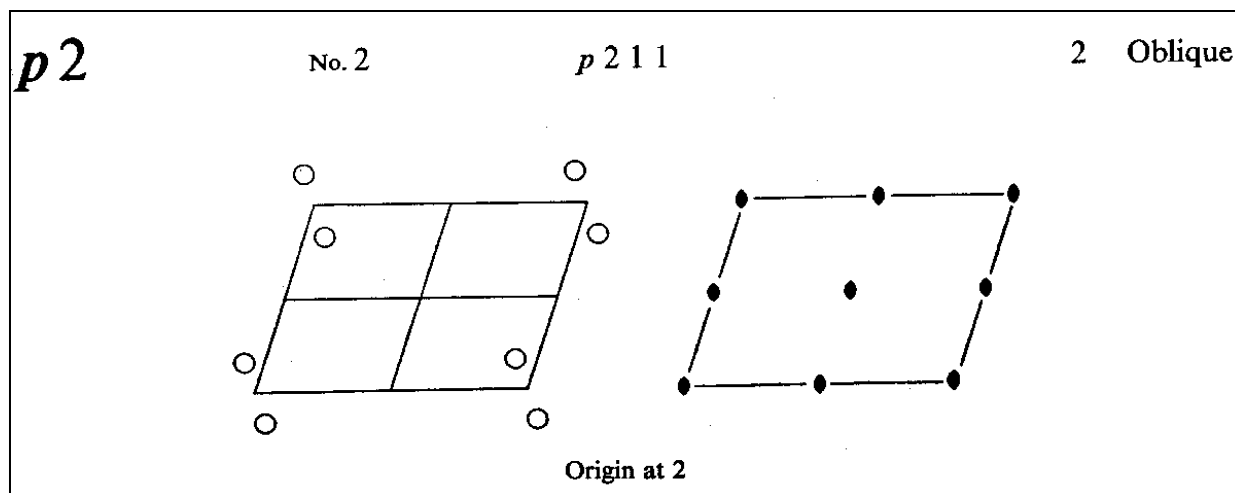
I 17 gruppi spaziali bidimensionali sono riportati in Tabelle internazionali in modo schematico.

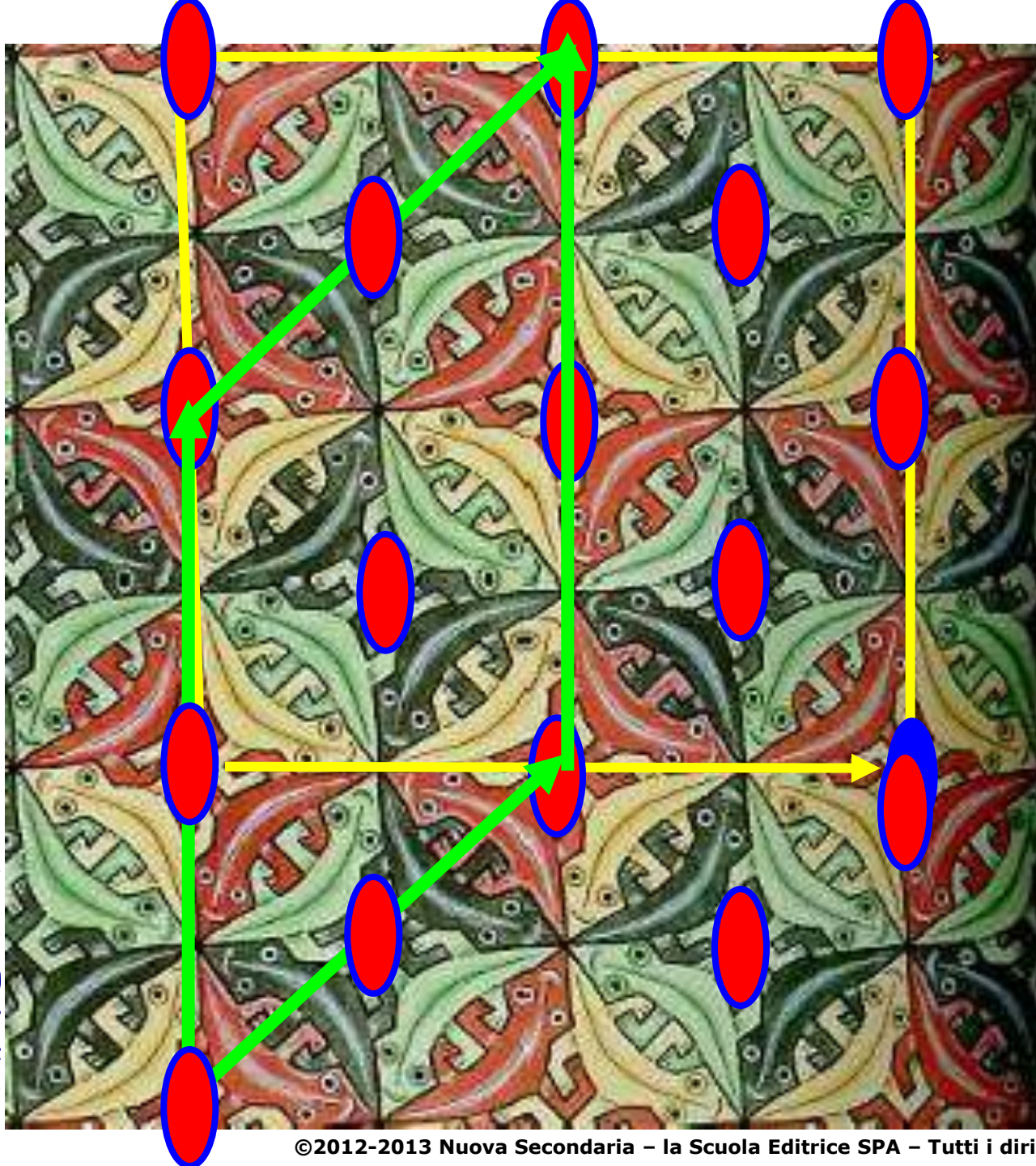
Per ciascun gruppo spaziale è indicato il simbolo e disegnata la maglia con gli elementi di simmetria e un'altra maglia con un oggetto in posizione generale (cioè in un qualunque punto interno alla maglia).

Un esempio: il **gruppo spaziale $p2$** .

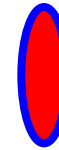
A destra è disegnata la maglia con gli elementi di simmetria.

A sinistra: la ripetizione di un oggetto () ad opera dei vettori del reticolo p e del punto di rotazione 2. Risultano due oggetti per maglia.





Elementi di
simmetria: punti di
rotazione $n = 2$



Simbolo grafico del
punto di rotazione 2

La maglia **verde** è
l'unità ripetitiva più
piccola: è primitiva.

La maglia **gialla** ha
area doppia.

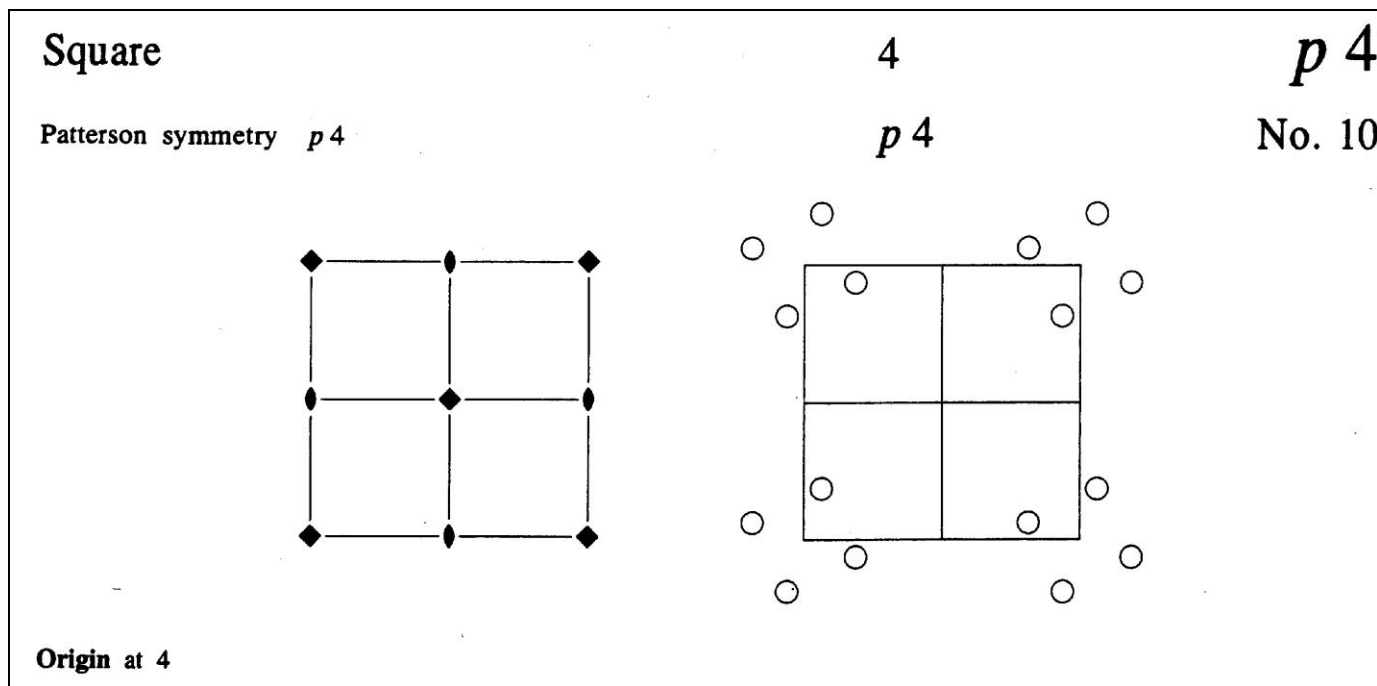
Gruppo spaziale
p2

Ecco come è rappresentato schematicamente **il gruppo spaziale $p4$** .

A sinistra: la maglia quadrata con tutti gli elementi di simmetria (punti di rotazione di ordine 4 e di ordine 2). L'origine della maglia: nel punto di rotazione $n = 4$.

A destra: la ripetizione di un oggetto () ad opera del punto di rotazione $n = 4$.
Ci sono in totale 4 oggetti per maglia.

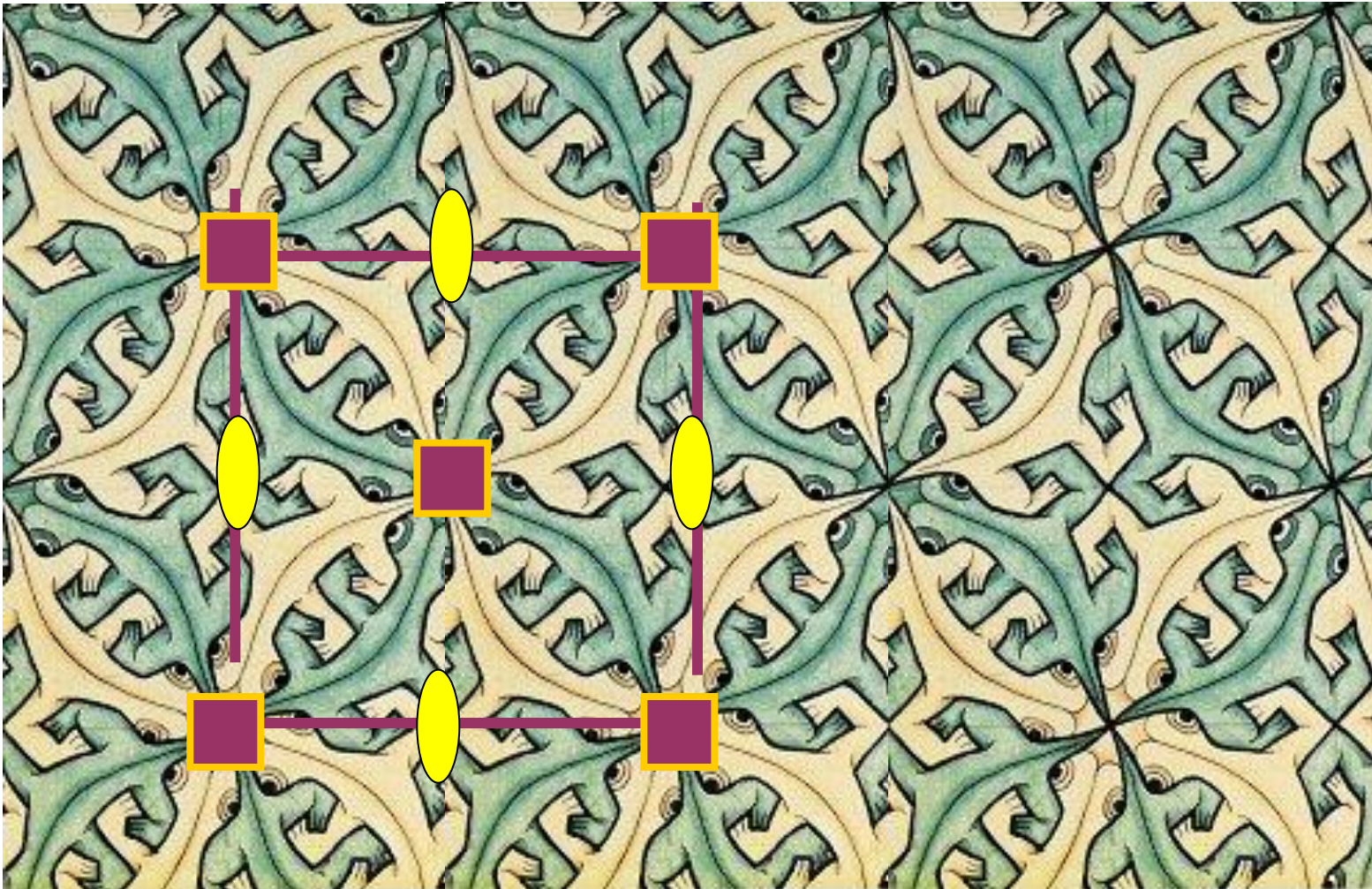
Si noti: i punti di rotazione $n = 2$, al centro dei lati della maglia, sono derivati, sono cioè una conseguenza della presenza dei punti di rotazione $n = 4$.



Elementi di simmetria: punti di rotazione di ordine 4 e di ordine 2.

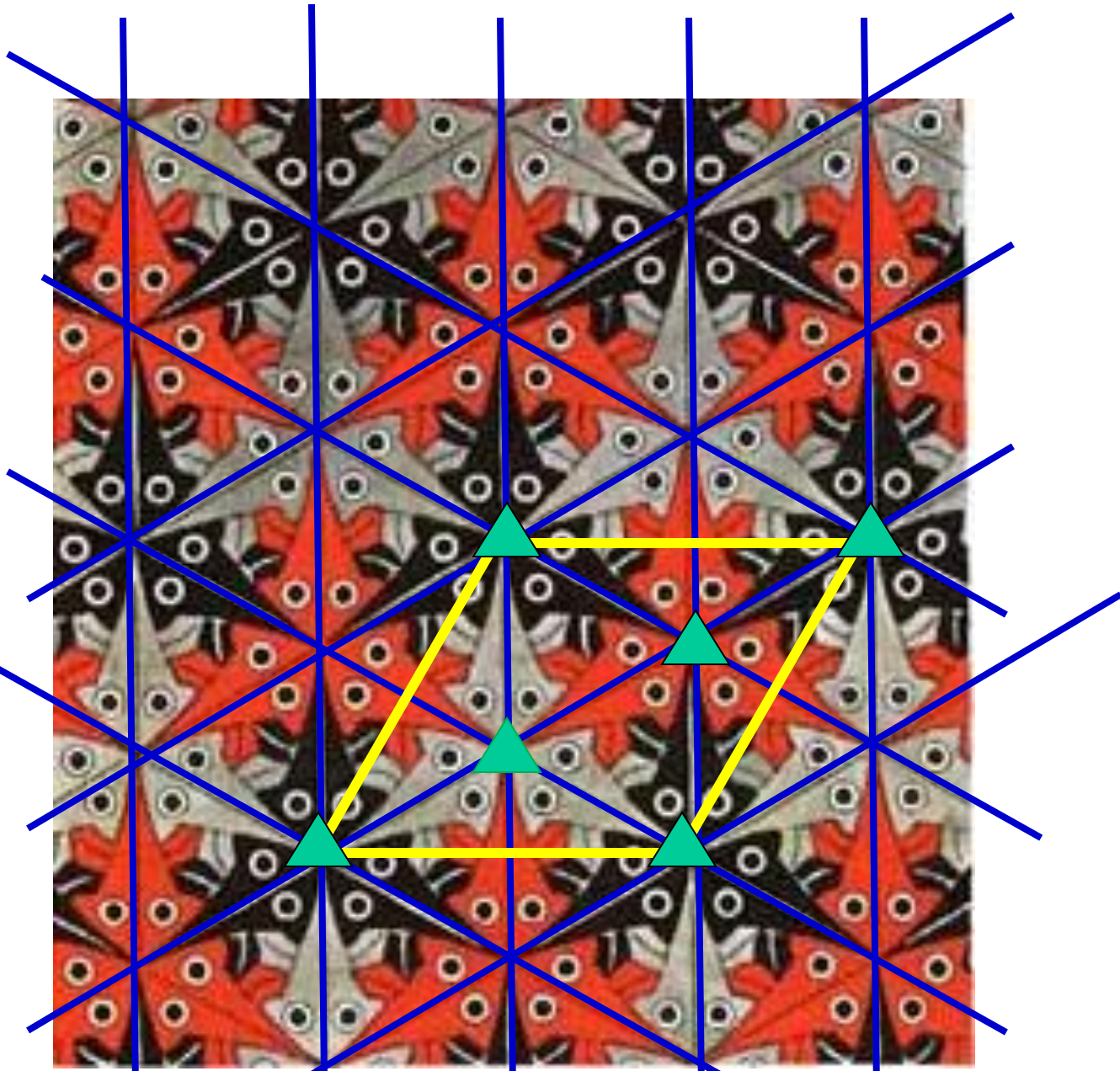
Maglia quadrata, con origine nel punto con $n = 4$.

Gruppo spaziale *p4*



Elementi di
simmetria:
punti di
rotazione di
ordine $n = 3$
(triangoli
verdi);
linee m (colore
blu)

In giallo la
maglia
primitiva,
la cui origine
è nel punto
di $n = 3$.



Gruppo spaziale $p3m$

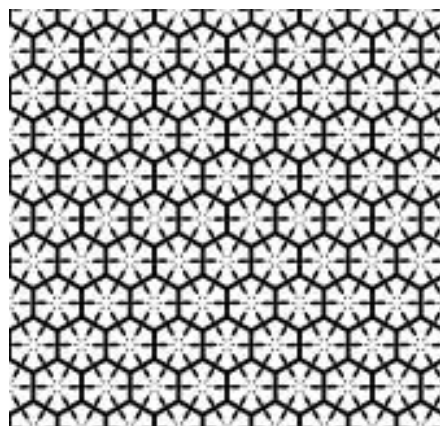
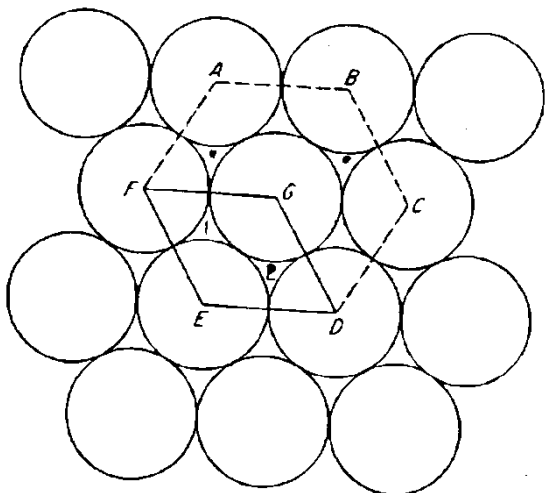
Strutture

S'è visto che 17 sono i gruppi spaziali bidimensionali.

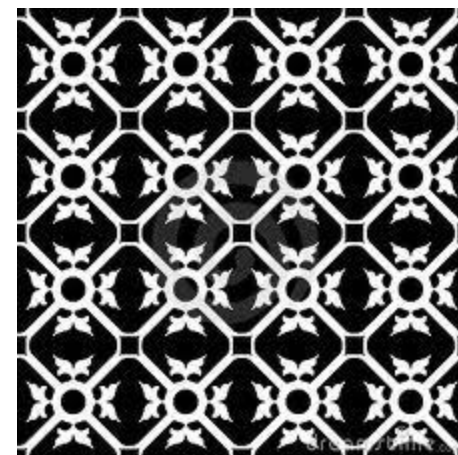
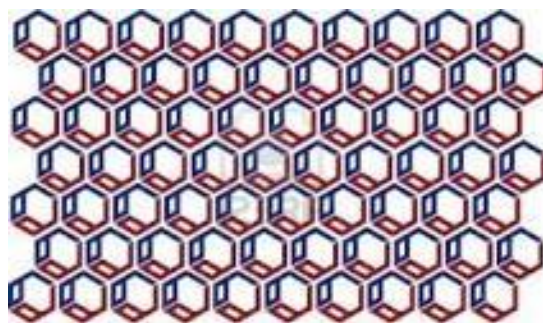
La disposizione ordinata di un oggetto secondo uno qualunque di questi gruppi costituisce una **struttura**. Le strutture sono dunque infinite.

I disegni prima visti di Escher sono altrettanti esempi di “strutture cristalline” bidimensionali. Un altro esempio è presentato nella diapositiva 9.

Qui tre esempi di strutture cristalline costruite sul gruppo spaziale $p6m$



Altri esempi di strutture “cristalline” 2D



Reticolo *tridimensionale* (3D)

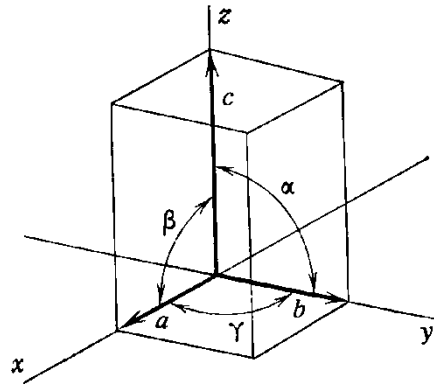
ricavabile dal reticolo 2D
applicando un vettore τ_3 verticale

E' definito da tre vettori τ_1 τ_2 τ_3 che formano tre angoli α , β , γ .

Essi individuano la **cella elementare**, la più piccola unità strutturale.

τ_1 τ_2 τ_3 $\alpha, \beta, \gamma \rightarrow$ sono le **costanti reticolari** della cella

moduli dei vettori: $|\tau_1| = a, \quad |\tau_2| = b, \quad |\tau_3| = c$



Rappresentazione vettoriale del **reticolo tridimensionale**:

$$\mathbf{T} = u \tau_1 + v \tau_2 + w \tau_3$$

dove u, v, w sono numeri interi, compresi tra $-\infty$ e $+\infty$, zero incluso

Elementi del reticolo:

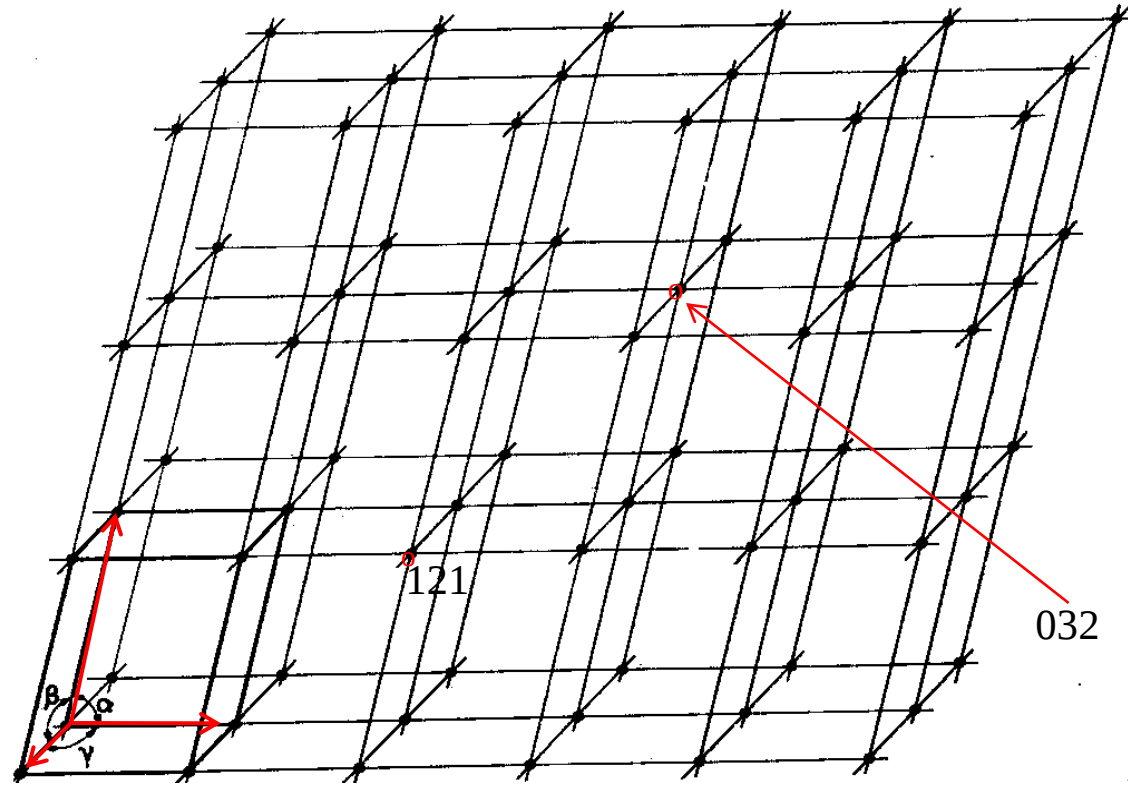
nodi (o punti),

filari,

piani reticolari

I **nodi** sono indicati con tre numeri interi **[u v w]** che ne rappresentano le coordinate rispetto ai vettori della cella.

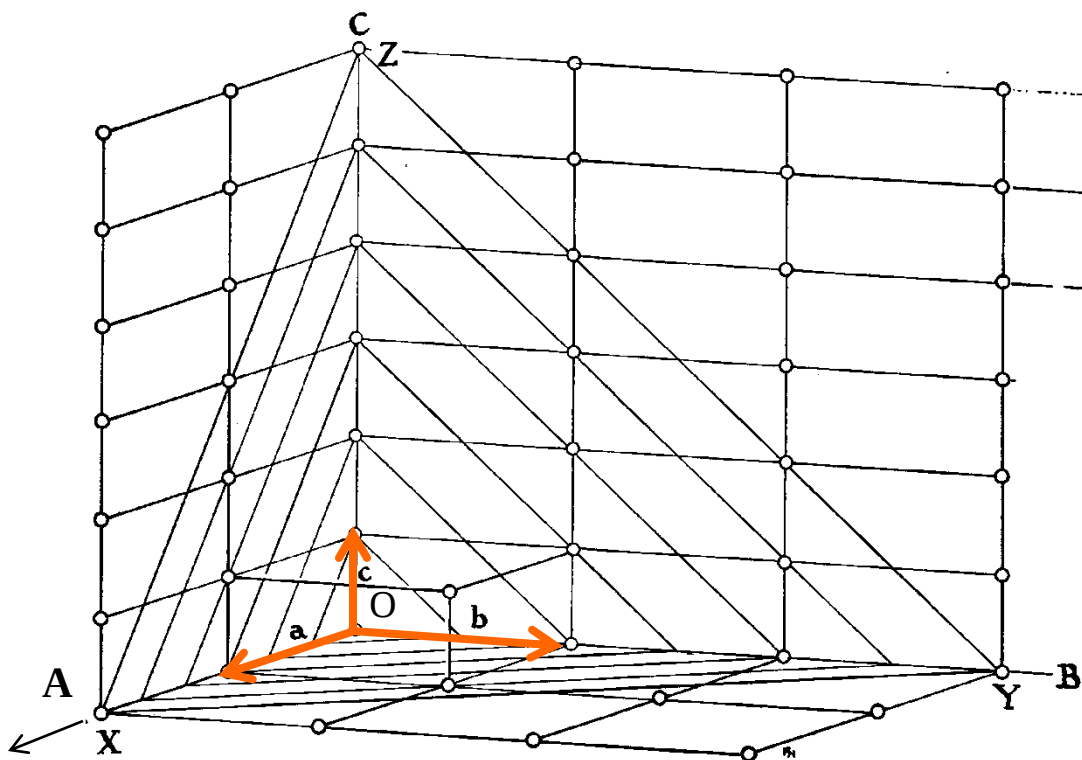
I **filari** sono indicati dalle coordinate di un punto del filare stesso, l'altro punto essendo l'origine della cella elementare: [u v w]



Al nodo [121] si arriva applicando all'origine della cella il vettore $\mathbf{T} = 1 \boldsymbol{\tau}_1 + 2 \boldsymbol{\tau}_2 + 1 \boldsymbol{\tau}_3$

[121] indica anche il filare che passa per questo nodo e l'origine (e pure tutti gli altri ad esso paralleli)

Rappresentazione dei piani reticolari



Ogni punto può essere preso come origine O del reticolo e quindi della cella

a, b, c

lati della cella elementare

OA, asse delle x

OB, asse delle y

OC, asse delle z

Come si può rappresentare, rispetto ai lati della cella a, b, c,
il **piano reticolare** che passa per i nodi A, B, C ?

Per ricavare il simbolo del piano **ABC** (e della corrispondente famiglia di piani) si applica il procedimento già visto in morfologia per le facce.

Si eseguono, cioè, i rapporti tra i lati a , b , c della cella e i parametri staccati dal piano ABC sugli stessi assi, che sono (v. disegno) $2a$ su x , $3b$ su y , $1c$ su z :

$$a/2a = h$$

$$b/3b = k$$

$$c/6c = l$$

da cui $h = 1/2$, $k = 1/3$, $l = 1/6$

ossia, riducendo a numeri primi, si ricava $h = 3$, $k = 2$, $l = 1$, cioè

→ il simbolo del piano è 321

Significato geometrico del simbolo 321

Ricordando che $a/a' = h$, $b/b' = k$, $c/c' = l$,

il simbolo 321 indica un piano reticolare che stacca i parametri

$$a' = a/3 \text{ sull'asse delle } x$$

$$b' = b/2 \text{ sull'asse delle } y$$

$$c' = c/1 \text{ sull'asse delle } z$$

cioè il piano 321 è il simbolo del piano più vicino all'origine della famiglia di piani paralleli al piano dato ABC.

Questo simbolo rappresenta anche tutti i piani reticolari paralleli.

Operazioni di simmetria in un reticolo 3D

Rotazione intorno a una retta, detta **asse** di rotazione

Riflessione rispetto a un piano, detto **piano** di riflessione

Inversione rispetto a un punto, detto **centro** di inversione o di simmetria

Assi di rotazione, piano di riflessione, centro di inversione sono **elementi di simmetria**.

Assi di rotazione: 1, 2, 3, 4, 6

Centro di inversione -1

Piani di riflessione m

La rotazione, che non scambia la destra con la sinistra, è detta operazione del **I tipo**.

La riflessione e l'inversione, che scambiano la destra con la sinistra, sono dette operazioni del **II tipo**.

simbolo grafico

Asse di rotazione di ordine 1 → GIRA



Asse di rotazione di ordine 2 → DIGIRA



Asse di rotazione di ordine 3 → TRIGIRA



Asse di rotazione di ordine 4 → TETRAGIRA



Asse di rotazione di ordine 6 → ESAGIRA



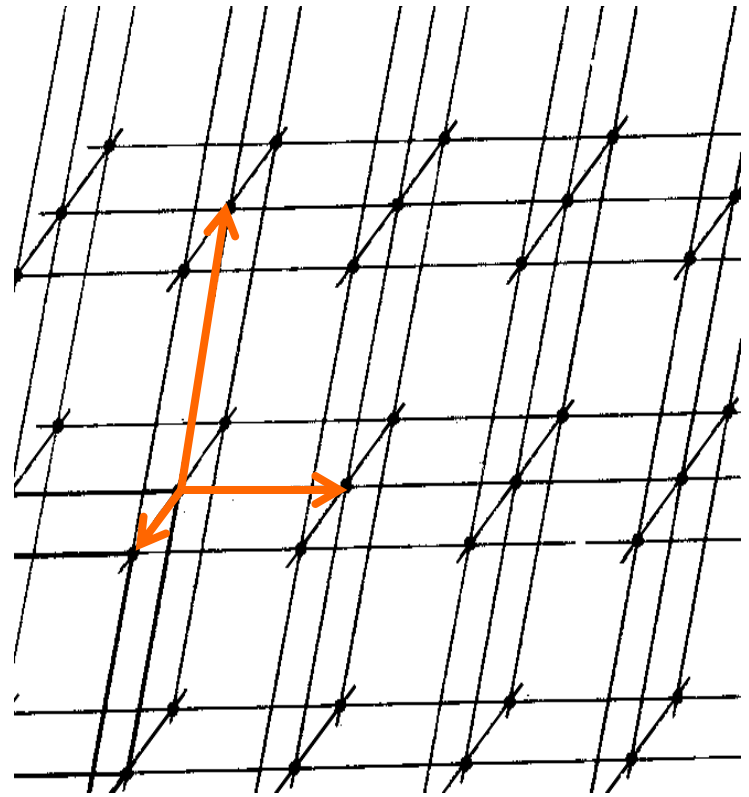
Gli elementi di simmetria applicati a un reticolo ne condizionano le proprietà geometriche.

Ad es. il reticolo qui a fianco ammette il centro di inversione ed è compatibile solo con questo elemento di simmetria; viene detto **triclino** (tre assi inclinati).

Lo stesso reticolo non è più compatibile con un piano di riflessione m o una digira 2. L'uno e/o l'altro di questi due lo “raddrizzano” e impongono una scelta degli assi in modo che sia:

$$\alpha = \gamma = 90 \quad \beta > 90$$

Viene pertanto detto **monoclino** (un solo asse inclinato)



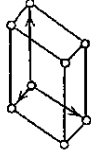
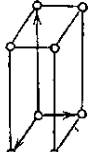
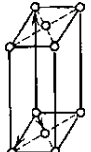
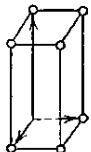
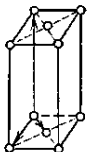
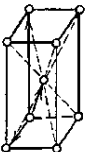
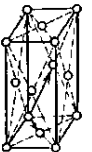
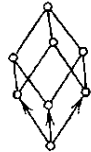
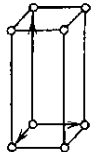
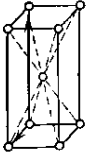
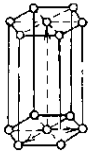
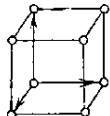
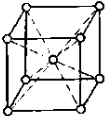
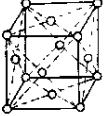
Reticolo **triclino**

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$

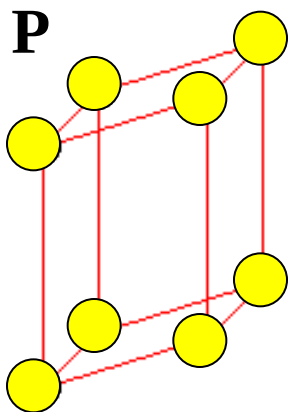
Reticoli di BRAVAIS

Se si applicano al reticolo tutti gli elementi di simmetria del continuo, trovati nei cristalli, risultano in totale **14 tipi di reticoli**.

Essi sono detti **reticoli bravaisiani** in onore di Auguste Bravais che nel 1848 ne dimostrò teoricamente l'esistenza.

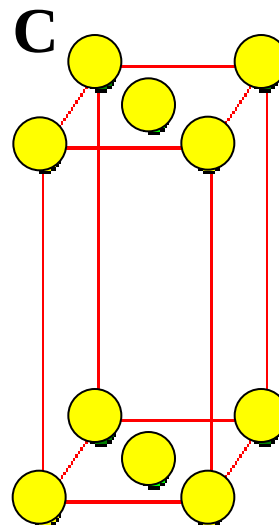
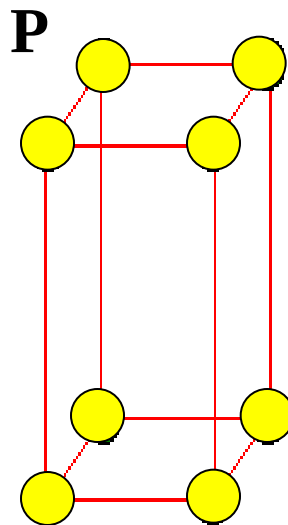
System	Primitive	Base-centred	Body-centred	Face-centred	Forms of unit cell
Triclinic					Parallelepiped
Monoclinic					Prism with basal parallelogram
Orthorhombic					Prism with basal rectangle
Trigonal					Rhombohedron
Tetragonal					Prism with basal square
Hexagonal					Prism with basal rhomb (hexagon)
Cubic					Cube

Rassegna dei 14 reticoli di Bravais



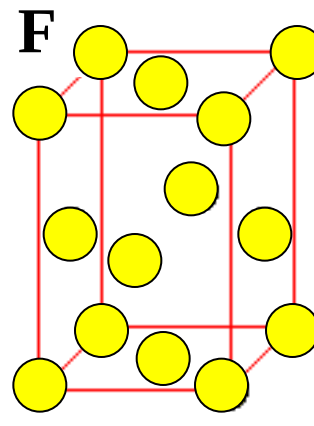
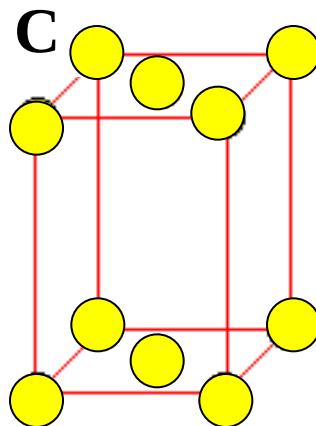
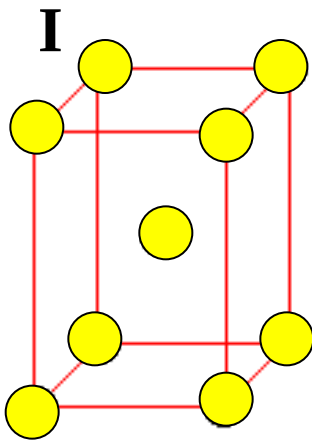
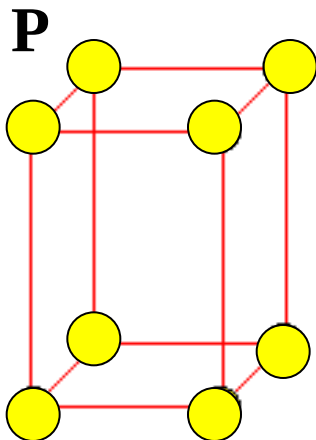
Reticolo **triclino**

$$\tau_1 \neq \tau_2 \neq \tau_3 \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$$



monoclini

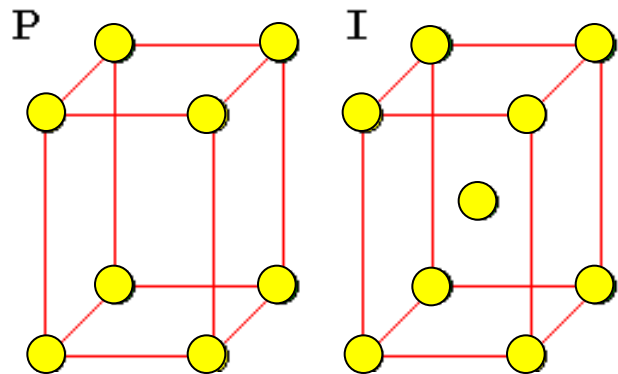
$$\tau_1 \neq \tau_2 \neq \tau_3 \quad \alpha = \gamma = 90 \quad \beta \neq 90$$



ortorombici

$$\tau_1 \neq \tau_2 \neq \tau_3$$

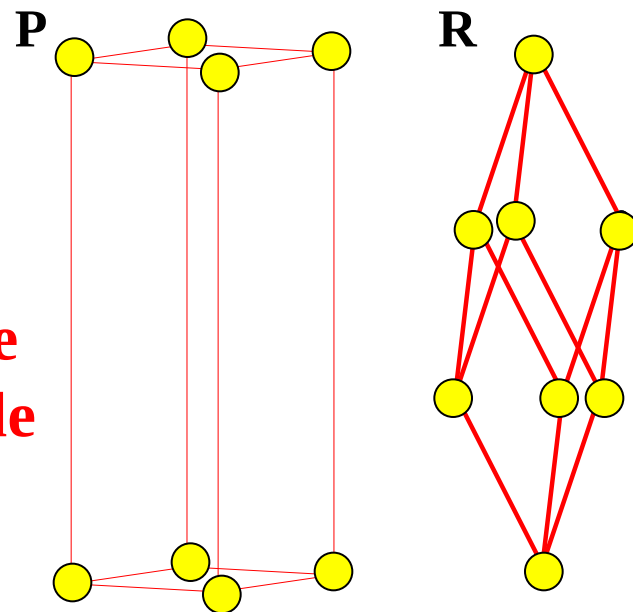
$$\alpha = \beta = \gamma = 90$$



tetragonali

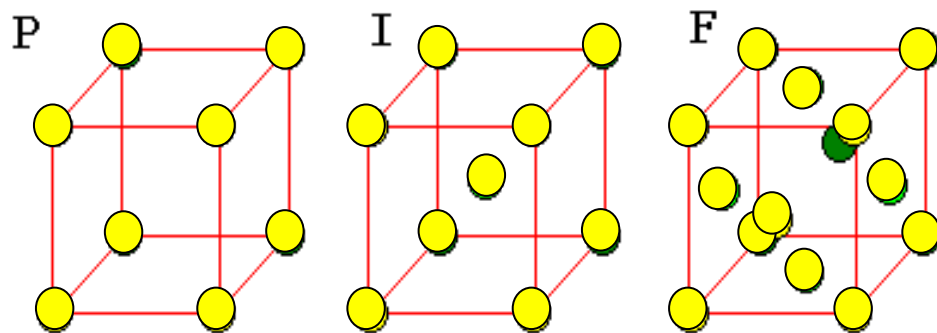
$$\tau_1 = \tau_2 \neq \tau_3 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90$$

**trigonale
esagonale**



$$\tau_1 = \tau_2 \neq \tau_3 \quad \alpha = \beta = 90 \quad \gamma = 120$$

oppure $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90$



cubici

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90$$

NB

La cella elementare dei reticoli indicati con P ed R contiene un solo punto (o nodo) per cella, quella dei reticoli C e I ne contiene due, quella dei reticoli F quattro.

P → primitivo (un punto ai soli vertici della cella)

R → romboedrico (un punto ai vertici della cella)

C → base centrata (un punto anche al centro della faccia)

I → corpo centrato (un punto anche al centro della cella)

F → tutte facce centrate (un punto anche al centro di tutte le facce)

Nei cristalli concepiti come strutture reticolari si possono trovare altri elementi di simmetria oltre quelli visti: essi sono elicogire e slittopiani.

Elicogire → **assi di rotazione + scorrimento**

Sono elementi di simmetria composti di:

- Rotazione di un angolo α intorno all'asse
- Scorrimento, parallelo all'asse di rotazione, di un vettore $\mathbf{s}$, che è una frazione del vettore τ

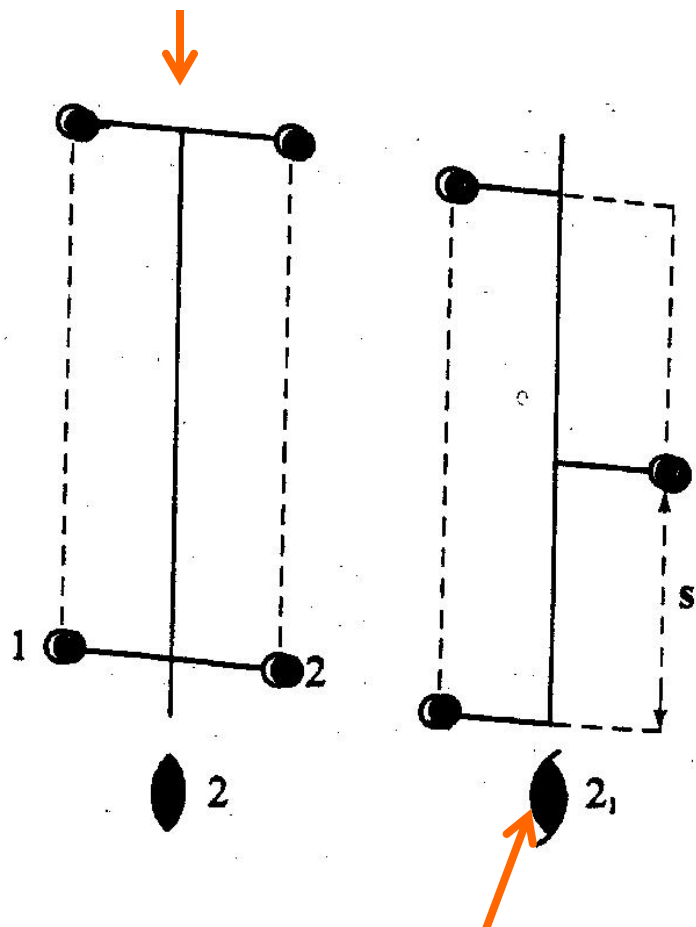
$$\mathbf{s} = \tau (\mathbf{m}/\mathbf{n})$$

$\mathbf{n}$ è l'ordine dell'asse;

$\mathbf{m}$ un numero intero compreso tra $\mathbf{1}$ e $\mathbf{n-1}$

Si hanno quindi le possibilità delle seguenti elicogire.

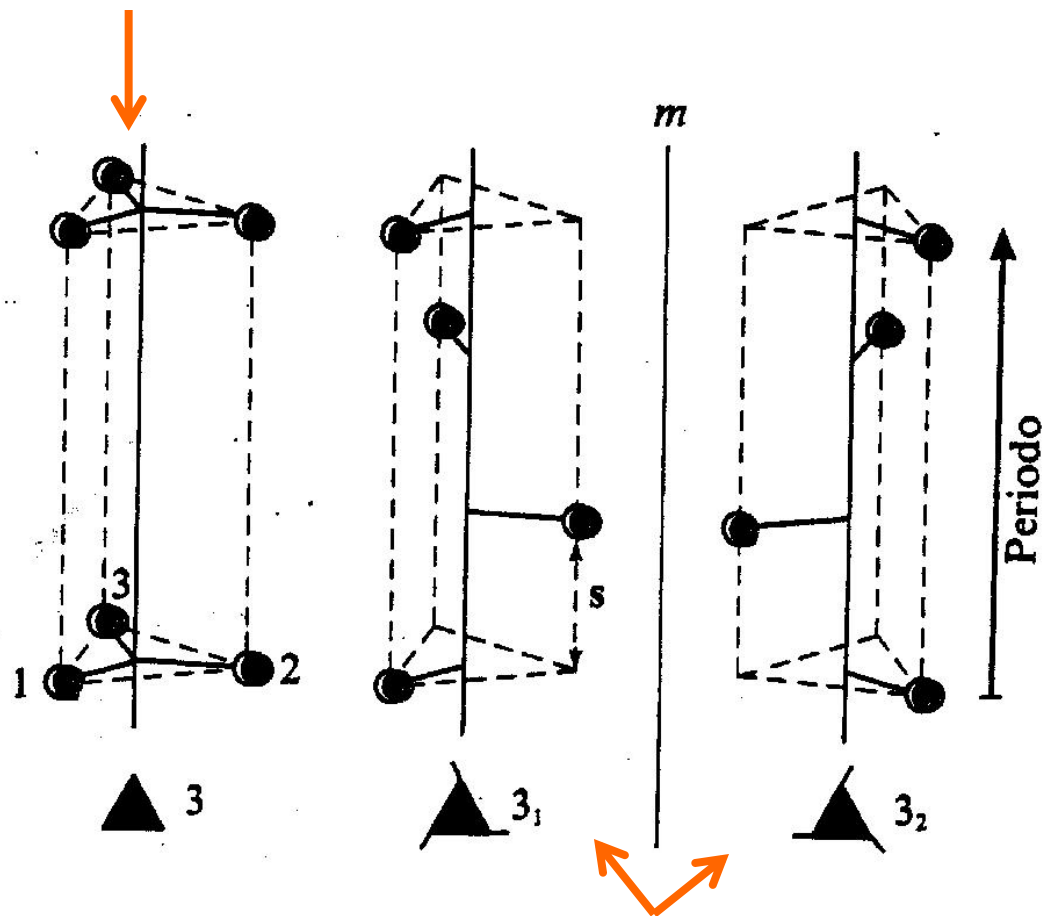
Digira



Elicodigira $n = 2$

$$s = 1/2 \tau$$

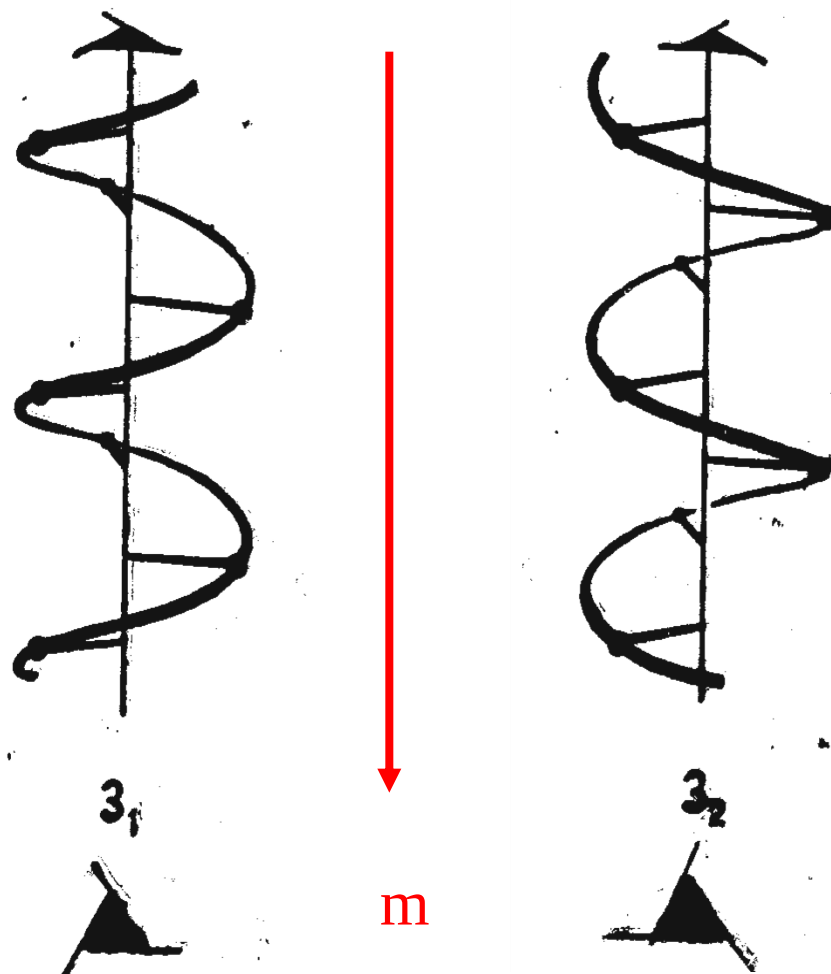
Trigira



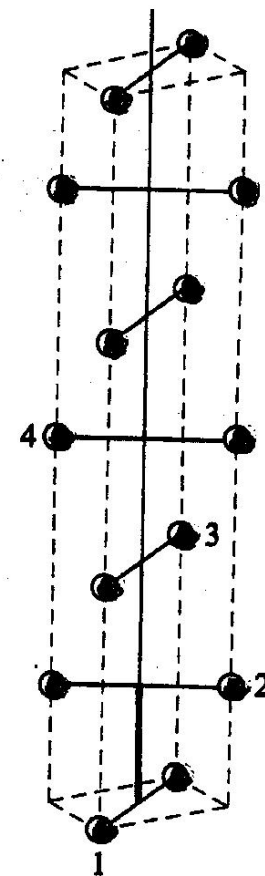
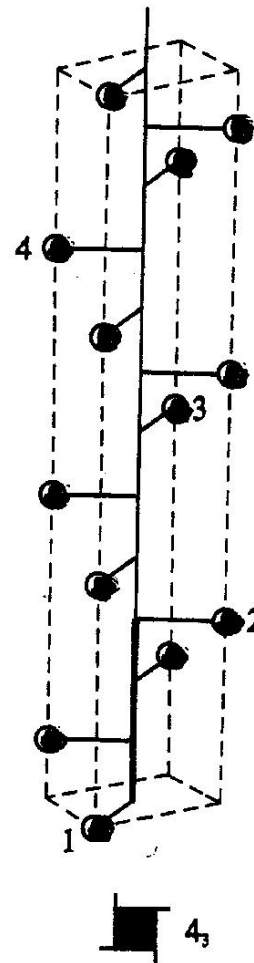
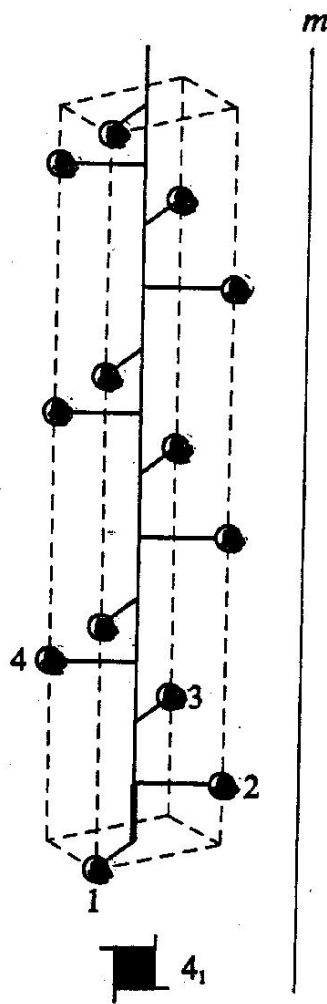
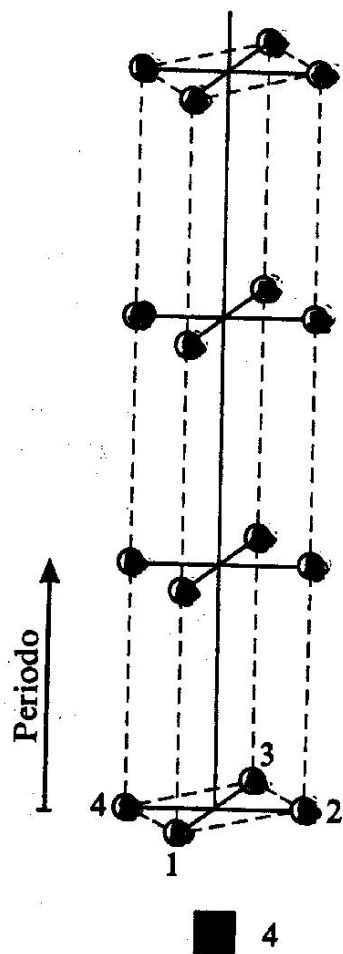
Elicotrigire $n = 3$

$$s_1 = 1/3 \tau$$

$$s_2 = 2/3 \tau$$



Le elicotrigire 3_1 e 3_2 sono enantiomorfe,
l'una è immagine speculare dell'altra.



Tetragira

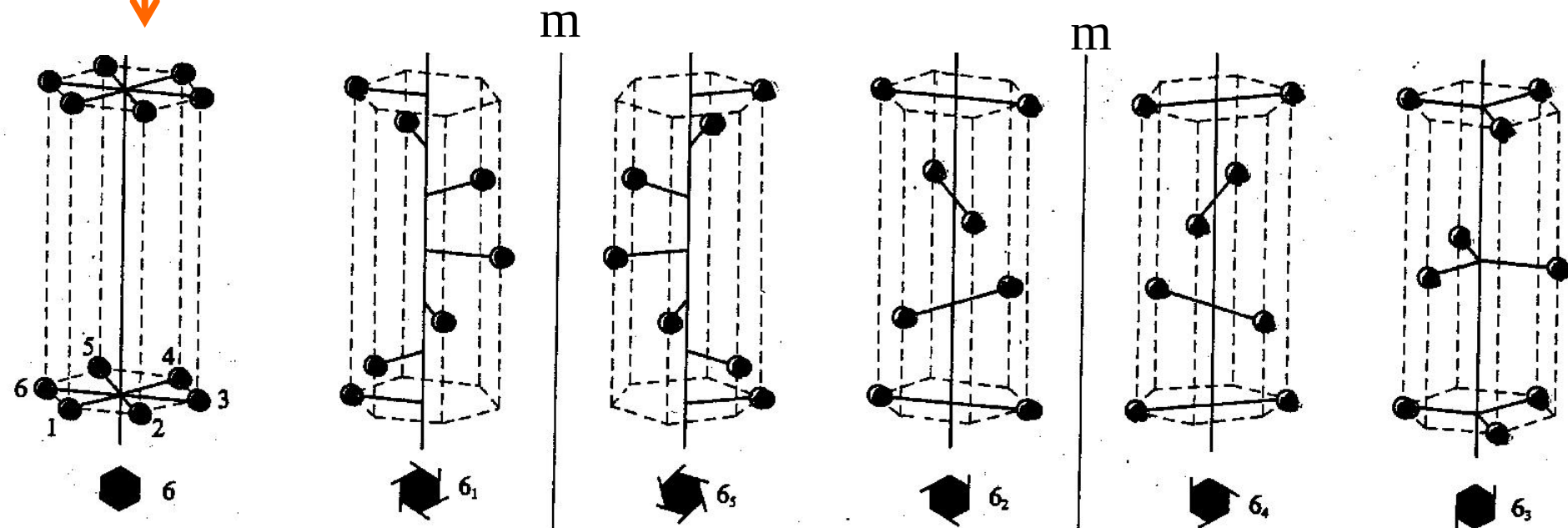
Elicotetragire $n = 4$

$$s_1 = 1/4 \tau \quad s_2 = 2/4 = 1/2 \tau \quad s_3 = 3/4 \tau$$

Esagira



← Elicoesagire →



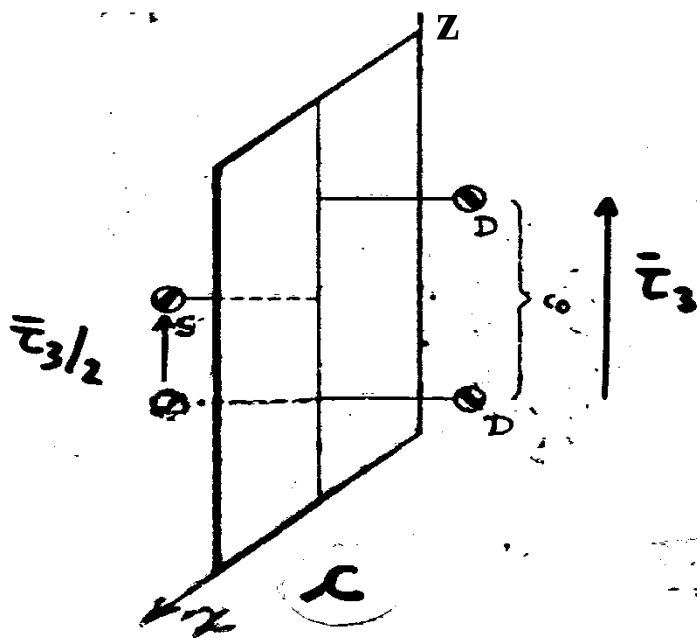
Elicoesagire $n = 6$

$$s_1 = 1/6 \tau \quad s_2 = 2/6 = 1/3 \quad s_3 = 3/6 = 1/2 \quad s_4 = 4/6 = 2/3 \quad s_5 = 5/6$$

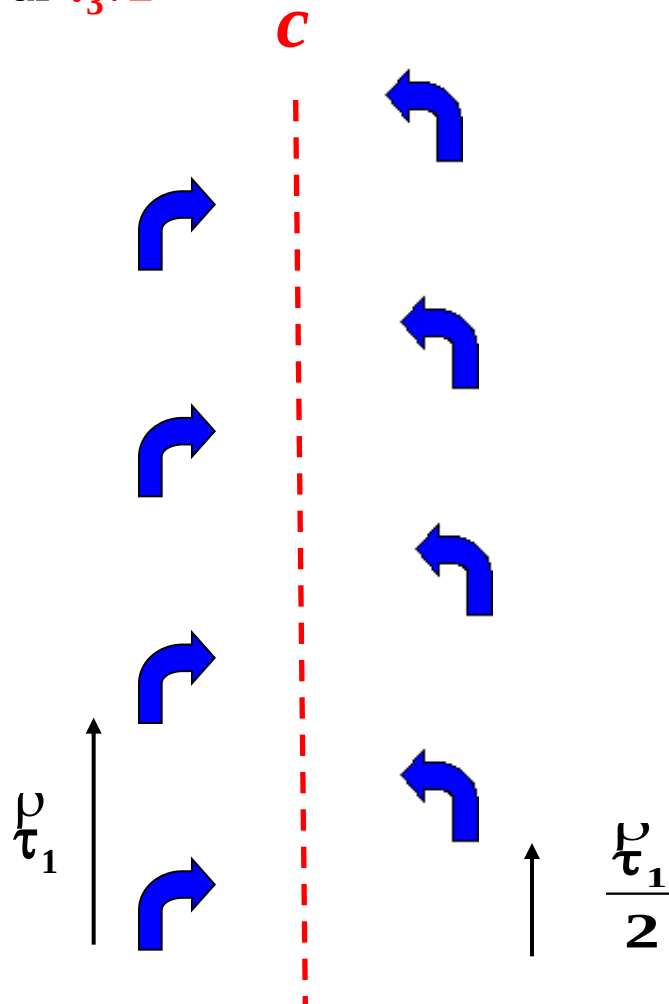
Le elicoesagire 6_1 e 6_5 sono enantiomorfe, e così le 6_2 e 6_4 .

Slittopiani → piani di riflessione + scorrimento

operazione composta di a) riflessione rispetto al piano **c**
e quindi di b) scorrimento dell'oggetto lungo τ_3 di $\tau_3/2$



Lo slittopiano **c** collega oggetti enantiomorfi (destri e sinistri).
E' l'equivalente della linea **g** del bidimensionale



Gli slittopiani si simboleggiano con lettere che indicano la direzione dello scorrimento.

Sono possibili i seguenti slittopiani:

a, b, c $\rightarrow$ riflessione con scorrimento rispettivamente di
 $t_1/2, t_2/2, t_3/2$

n $\rightarrow$ riflessione con scorrimento di $1/2$ lungo la diagonale di maglia
 o di cella, es. $\frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$

d $\rightarrow$ riflessione con scorrimento di $1/4$ lungo la diagonale di maglia
 o di cella, es. $\frac{\tau_1 + \tau_2}{4}$

Se si associano a ciascuno dei 14 reticoli di Bravais tutti gli elementi di simmetria compatibili, traslazionali e non, fin qui trovati, e cioè:

assi di rotazione	1, 2, 3, 4, 6
assi di rotoinversione	-1, -3, -4, -6
elicogire	$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$
piani di riflessione	m
piani di riflessione con scorrimento	a, b, c, n, d

risultano **230** combinazioni possibili, dette

GRUPPI SPAZIALI TRIDIMENSIONALI (3D)

Questo importantissimo risultato (**un cristallo non può che avere la simmetria di uno dei 230 gruppi spaziali**) fu conseguito tra il 1885 e il 1894 indipendentemente da tre studiosi:

il tedesco A. Schoenflies , il russo E.S. Fedorov e l'inglese W. Barlow

e rappresenta il punto di arrivo di una ricerca sulla organizzazione spaziale di punti iniziata con Bravais nel 1848. Fu considerato un grandioso edificio geometrico-matematico, la cui importanza ai fini strutturali fu compresa solo nel 1919.

Come si simboleggiano i gruppi spaziali ?

- La prima lettera maiuscola indica il tipo di reticolo tridimensionale.
(NB: Per il bidimensionale si usa la lettera minuscola)
- Seguono le lettere che indicano gli elementi di simmetria essenziali

Esempi:

P2₁/m → reticolo primitivo, caratterizzato da una elicodigira e un piano di riflessione **m** normale all'elicodigira

P4₂cm → reticolo primitivo con una elicotetragira con componente $t_{2/4}$, un piano **m** ed uno slittopiano **c** (scorrimento di $t_3/2$), entrambi passanti per la elicotetragira

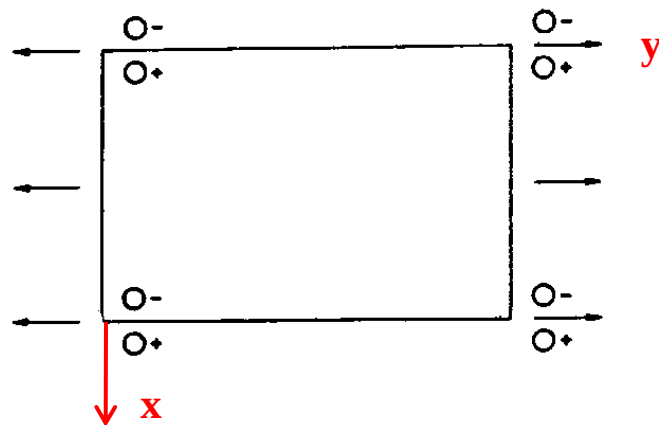
Ibam → reticolo a corpo centrato con tre piani di riflessione ortogonali tra loro, di cui i primi due sono slittopiani

Anche i gruppi spaziali 3D sono riportati in Tabelle internazionali.

Poiché non sarebbe chiaro un disegno 3D della cella, se ne danno le proiezioni su piani. Qui si riporta il caso di P2 e di P2₁, entrambi monoclini. Digira e elicodigira sono prese come asse y.

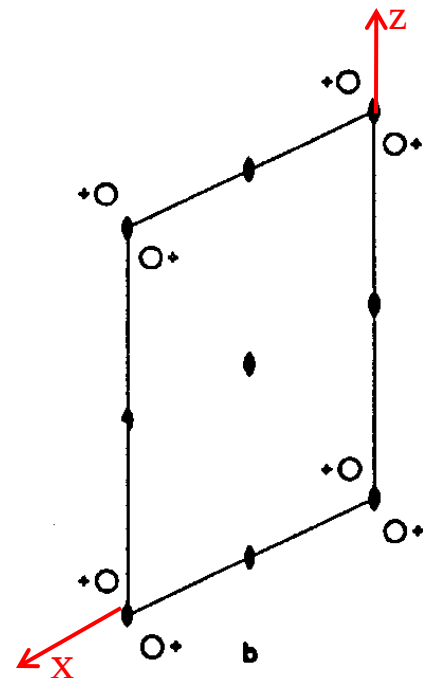
P2. A destra: la proiezione su 010, da cui emergono le digire parallele a y. I cerchi O+ indicano oggetti sopra il piano, legati dalla digira. A sinistra: la proiezione su 001 con le digire parallele a y; O- indicano oggetti generati dalla digira sotto il piano.

P2₁. le analoghe proiezioni su 010 e 001, con una differenza: la diversa disposizione nella cella degli oggetti generati dalle elicodigire.



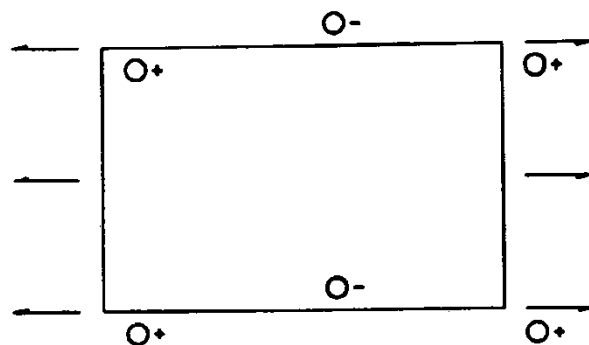
a

P2



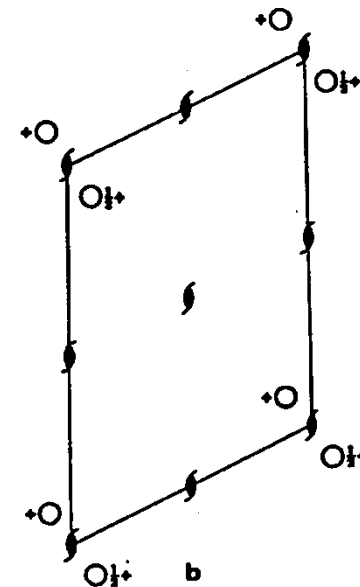
P2

b



a

P2₁



P2₁

b

Esempi di strutture - determinate solo dopo la scoperta dei raggi X (1912)

Diamante, C

La struttura del diamante è contenuta nelle seguenti informazioni:

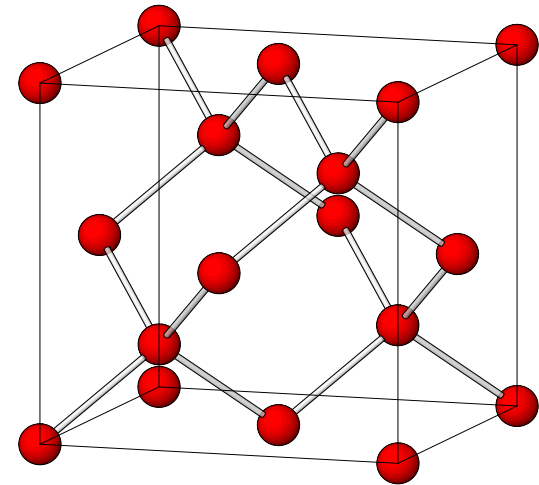
gruppo spaziale **Fd3m**; $a_0 = 3,57 \text{ \AA}$; **C (0,0,0)**

Fd3m: reticolo cubico a facce centrate con
slittopiano (classe cristallina $m\bar{3}m$)

a_0 , lato della cella elementare

C (000), coordinata dell'atomo di
carbonio posto nell'origine della cella

Z = 8 (otto atomi nella cella elementare)



E' sufficiente conoscere la coordinata [000] dell'atomo di C che si trova nell'origine per ricavare le coordinate di tutti gli altri atomi, grazie agli elementi di simmetria espressi nel gruppo spaziale.

Le coordinate degli atomi nella cella elementare del **diamante** sono date in termini frazionari, cioè si pongono uguali a 1 i lati a , b , c , della cella, si ricavano quindi le coordinate frazionarie.

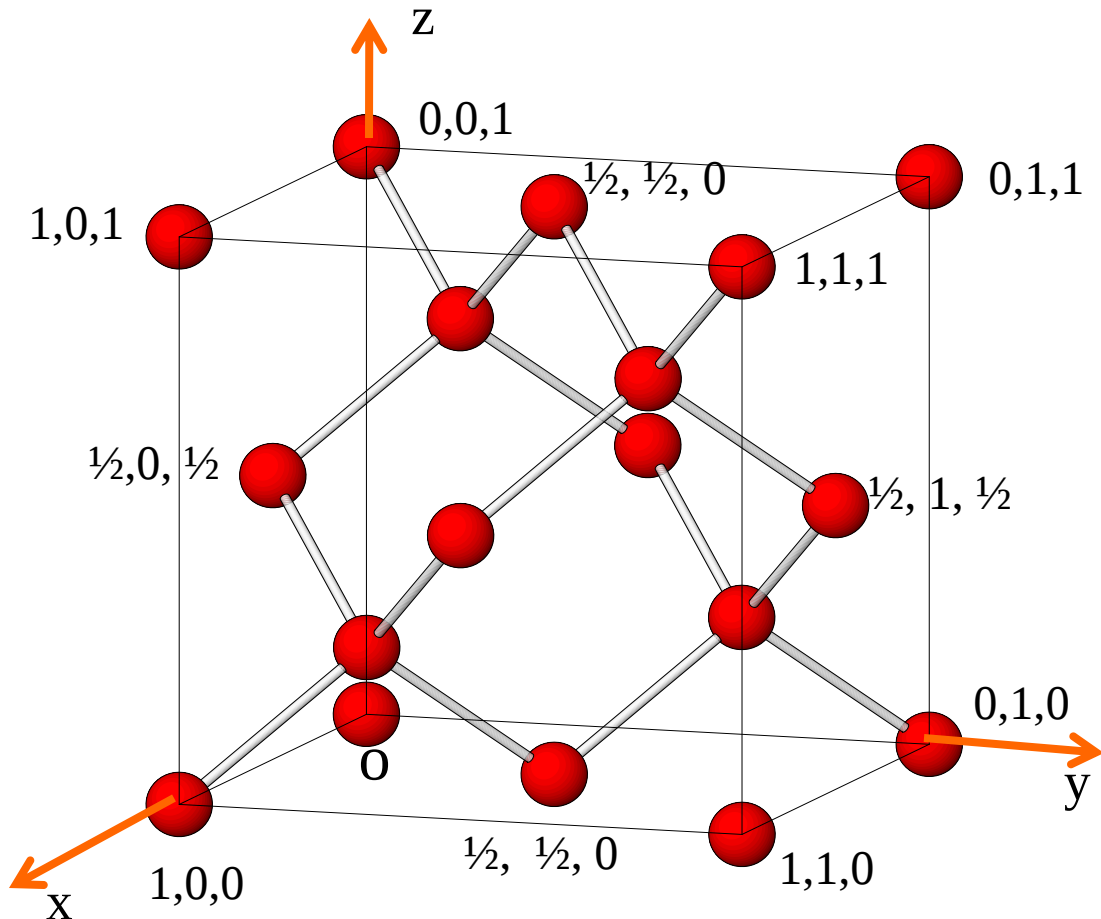
Per il diamante, sono date le coordinate frazionarie di alcuni atomi di carbonio.

Per ricavare il valore numerico, basta moltiplicare le coordinate per i corrispondenti valori di a , b , c , che in questo caso sono tutti uguali:

$$a = b = c = 3.57 \text{ \AA}$$

Es. per l'atomo in $[\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}]$, risulta $\frac{1}{2} \times 3.57 \text{ \AA}$, $1 \times 3.57 \text{ \AA}$, $\frac{1}{2} \times 3.57 \text{ \AA}$, dunque

$$1.785 \text{ \AA}, 3.57 \text{ \AA}, 1.785 \text{ \AA}$$



Si può notare in quest'esempio, e nel successivo, il grande vantaggio rappresentato dalla simmetria, in particolare dalla conoscenza del gruppo spaziale.

Salgemma, NaCl

In questi dati è riassunta la struttura di NaCl.

Gruppo spaziale: $Fm\bar{3}m$

Lato della cella: $a = 5.64 \text{ \AA}$

Coordinate degli ioni:

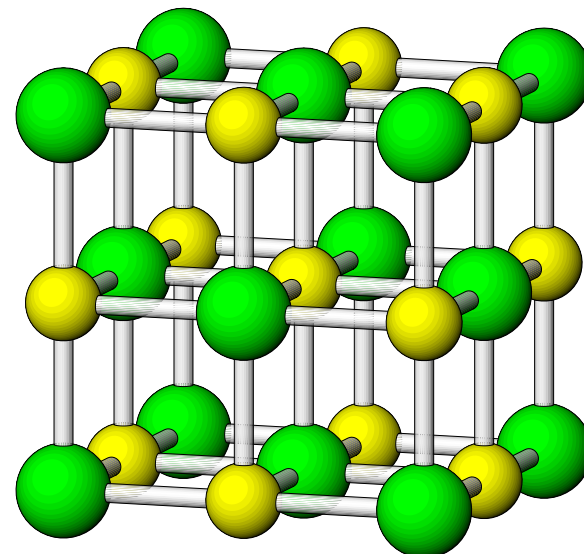
Cl^- (verde) 000

Na^+ (giallo) $\frac{1}{2} 00$

Z, numero delle molecole di NaCl nella cella: 4

Ogni ione Na^+ è circondato da 6 ioni Cl^- , disposti ai vertici di un ottaedro → coordinazione ottaedrica

Idem per ogni ione Cl^-



Cella elementare

Note le coordinate di un atomo, si possono ricavare le coordinate di tutti gli altri atomi equivalenti della stessa specie grazie al gruppo spaziale.

Ad es. per il Cl (colore verde) le coordinate sono:

000, 100, 010, 110, 001, 101, 011, 111 atomi ai vertici del cubo

$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 1 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$ atomi al centro delle facce

Fluorite, CaF_2

Gruppo spaziale: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

Lato della cella: $a = 5.46 \text{ \AA}$

Coordinate degli ioni:

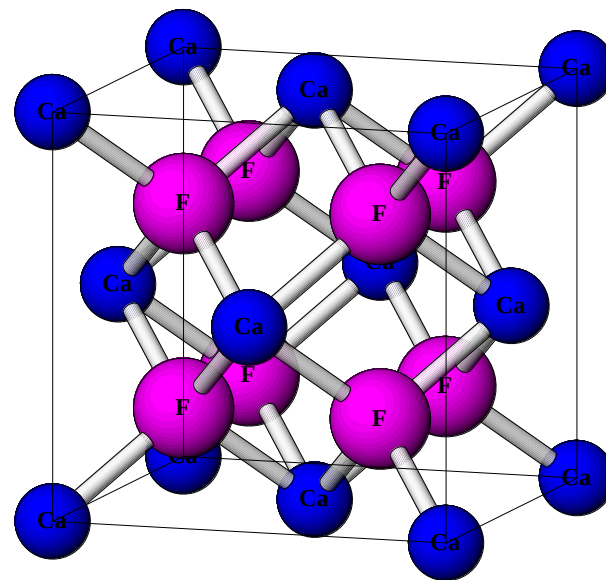
Ca (blu) 000

F (viola) $1/4 \ 1/4 \ 1/4$

Z, numero delle molecole di CaF_2 nella cella: 4

Ogni ione Ca^{+2} è circondato da 8 ioni F^- ,
disposti ai vertici di un cubo
→ coordinazione cubica

Ogni ione F^- è circondato da 4 ioni Ca^{2+}
disposti ai vertici di un tetraedro
→ coordinazione ottaedrica



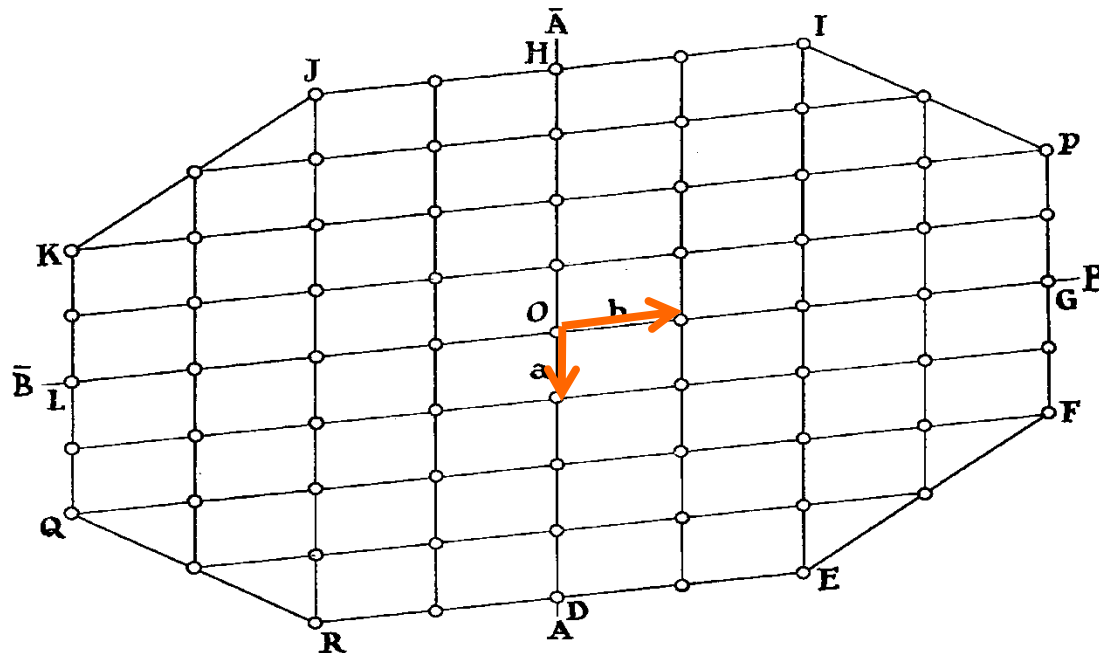
Cella elementare

Legge di Bravais

- fu il primo tentativo di stabilire una relazione tra struttura cristallina e morfologia

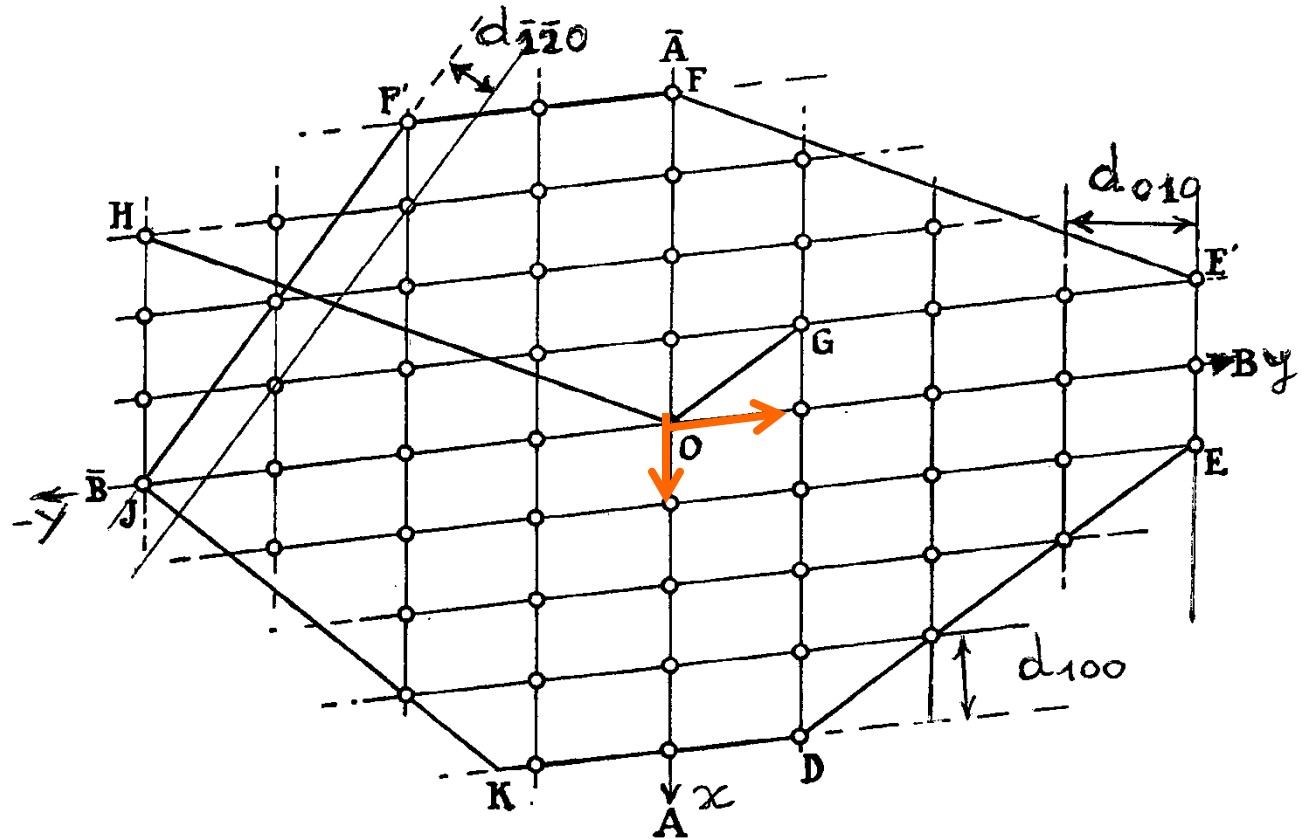
Ipotesi: Le facce dei cristalli corrispondono a piani reticolari.

“La probabilità di un piano reticolare hkl di comparire come faccia di un cristallo è tanto più alta quanto maggiore è la sua **densità reticolare** (= numero di nodi per unità di area), o quanto maggiore è la distanza tra i piani reticolari d_{hkl} .“



I piani reticolari 100 e 010 hanno densità reticolare (e distanze interplanari d_{100} e d_{010}) maggiori del piano $-1-20$ (cui corrisponde d_{-1-20}),
e quindi maggior probabilità di comparire come facce del cristallo.
(cfr. la legge di Haüy: “*numeri generalmente piccoli*”)

$$d_{010} > d_{100} > d_{-1-20}$$



OG, DE: filari paralleli di simbolo $[-110]$; OH, E'F: filari di simbolo $[-3-40]$

Reticolo reciproco

Il tipo di reticolo fin qui presentato è definito **diretto** perché ricavabile in modo diretto dalla disposizione periodica delle unità costituenti il reticolo stesso.

Un altro tipo di reticolo è stato introdotto, il **reticolo reciproco**, che è un'astrazione geometrica indispensabile in cristallografia strutturale, perché sostituisce una famiglia di piani del reticolo diretto con un punto.

Per ricavare il reticolo reciproco, si parte dal reticolo diretto. Per semplicità, consideriamo il piano 010 di un reticolo monoclinico, essendo **a** e **c** i lati della cella. Dall'origine **O** del reticolo diretto si tiri la normale ai piani 100, si prenda su questa un segmento **d*** inversamente proporzionale all'equidistanza **d₁₀₀**

$$d^* = 1 / d_{100}$$

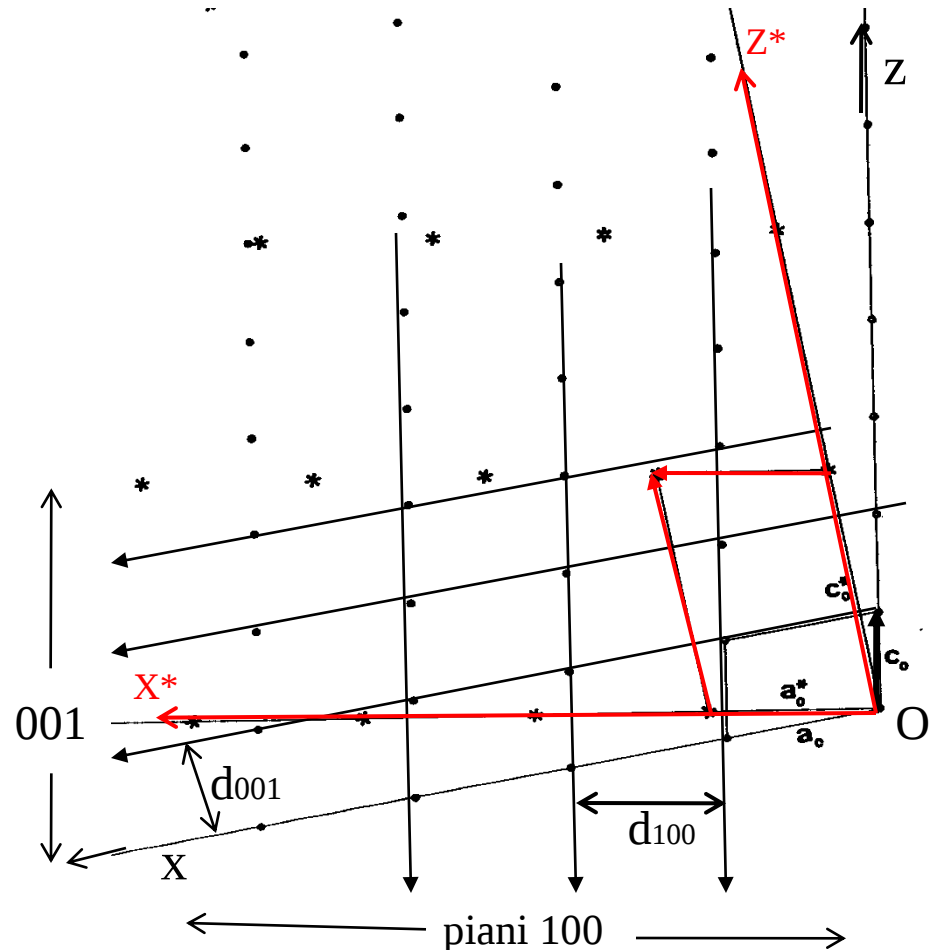
Si ottiene così un punto che rappresenta tutta la famiglia di piani 100 del reticolo diretto.

Si parta ora dai piani (fittizi) 200 e si ripeta l'operazione. Poiché $d_{200} = \frac{1}{2} d_{100}$, si ottiene così il punto

$$d'^* = 1 / d_{200} = 2 / d_{100}$$

Si ripete questa costruzione per tutti i piani **h00**, cui corrisponderanno altrettanti punti tutti nella stessa direzione e tutti alla stessa distanza **d***. La direzione su cui si trovano i punti di coordinate **h00** viene assunta come asse **x***.

Si ripete l'operazione per i piani **001**, e poi per tutti i piani **hkl**: si ottiene una infinità di punti.



Si può dimostrare che questo insieme di un numero infinito di punti corrisponde alla definizione di reticolo, che viene indicato come reciproco per il modo di costruzione.

Sarà quindi individuabile una cella elementare “reciproca” (qui sotto in rosso) definita dai vettori di traslazione τ_1^* , τ_2^* , τ_3^* , di modulo a^* , b^* , c^* , con angoli α^* , β^* , γ^* .

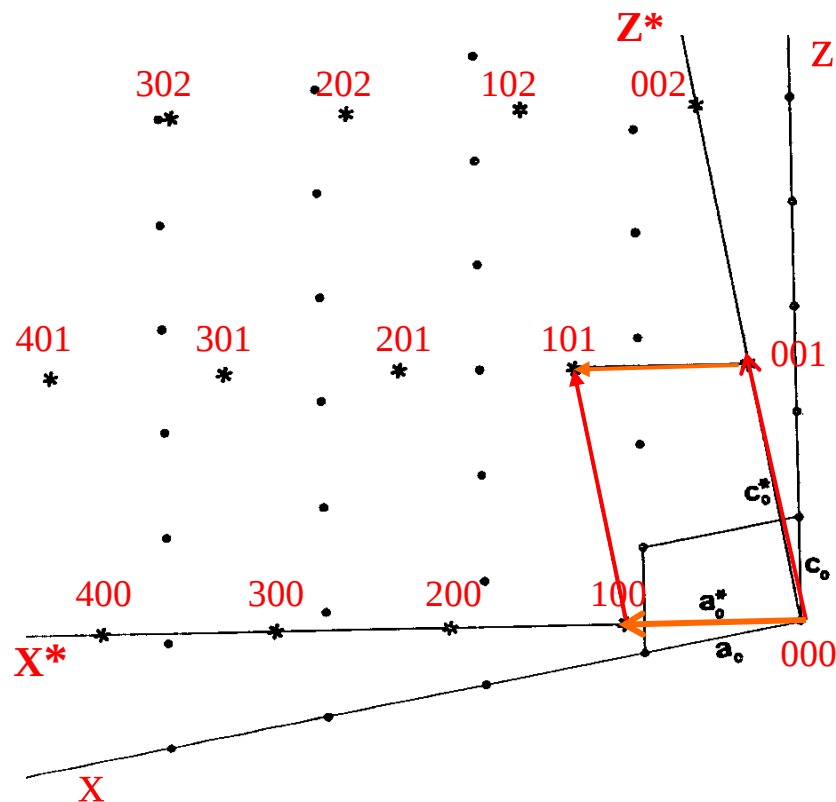
Si può anche dimostrare che tra i vettori del reticolo reciproco τ_1^* , τ_2^* , τ_3^* , e quelli del reticolo diretto τ_1 , τ_2 , τ_3 , valgono le seguenti relazioni:

$$\vec{\tau}_1^* \times \vec{\tau}_1 = 1 \quad \vec{\tau}_2^* \times \vec{\tau}_2 = 1 \quad \vec{\tau}_3^* \times \vec{\tau}_3 = 1$$

$$\vec{\tau}_1^* \times \vec{\tau}_2 = \vec{\tau}_1^* \times \vec{\tau}_3 = \vec{\tau}_2^* \times \vec{\tau}_1 = \vec{\tau}_2^* \times \vec{\tau}_3 = \vec{\tau}_3^* \times \vec{\tau}_1 = \vec{\tau}_3^* \times \vec{\tau}_2 = 0$$

Come si vede, il reticolo diretto ($\bullet$) è completamente sostituito dal reticolo reciproco ($*$), in cui ogni punto ($*$) rappresenta una famiglia di piani reticolari.

Questo artificio rende più facile l'interpretazione degli effetti dell'interazione tra i cristalli e i raggi X.



Conclusione

La trattazione della cristallografia reticolare è stata piuttosto estesa, ma è motivata dal fatto che concetti come reticolo diretto, reticolo reciproco, simmetria, gruppi spaziali sono essenziali per la cristallografia strutturale che si occupa della determinazione della struttura delle sostanze cristalline, e quindi interessa non solo cristallografi, ma anche chimici, fisici, mineralogisti, metallurgisti, in altre parole tutti coloro che hanno a che fare con lo stato solido.

Un po' di bibliografia

Dei libri indicati nella parte dedicata alla cristallografia mineralogica si raccomanda in particolare un libro G. Rigault sulla simmetria:

Simmetrie e cristalli, Loescher Ed., Torino, 1979.

Si può aggiungere: H. Weyl, La simmetria, Feltrinelli, Milano 1962.