

Francesco Abbona - La Cristallografia

Introduzione

Nel presentare e illustrare una disciplina sono disponibili percorsi diversi. Per la cristallografia si è adottato il metodo storico, in quanto segue e presenta le difficoltà che hanno incontrato i primi studiosi quando hanno affrontato questa disciplina, le modalità con cui le hanno superate e le linee di sviluppo dischiuse dalle scoperte, per arrivare all'abbozzo delle prime teorie.

Questo metodo, che si può definire anche genetico, ha il vantaggio, rispetto al metodo assiomatico, di graduare le difficoltà proprie della disciplina, di farne acquisire progressivamente il linguaggio e il metodo, non che di coinvolgere l'attenzione e forse anche la curiosità del giovane, perché può stimolarne lo spirito di osservazione e indurlo a indagare i fenomeni naturali partendo da presupposti semplici.

Con questa scelta la parte della cristallografia che viene esposta per prima è quella morfologica: con lo studio della forma esterna dei cristalli inizia storicamente questa disciplina, e con essa la mineralogia come scienza.

Libri

Tutti i testi di mineralogia, in particolare quelli universitari, dedicano necessariamente spazio più o meno ampio alla cristallografia.

Lo stesso vale per i testi di fisica dello stato solido.

Testi quasi esclusivamente di cristallografia in italiano sono i seguenti:

- S. Bonatti e M. Franzini, Cristallografia mineralogica. Bollati Boringhieri
- P.J. Brown e J.B Forsyth, Struttura cristallina dei solidi. ESAC-Zanichelli
- G. De Angelis, Tavole di cristallografia mineralogica. La Goliardica
- C. Giacobazzo (a cura di), Introduzione alla cristallografia moderna. Laterza
- C. Hammond, Introduzione alla cristallografia. Zanichelli
- F. Mazzi e G.P. Bernardini, Fondamenti di cristallografia e ottica cristallografica. UTET
- G. Rigault, Introduzione alla cristallografia. Levrotto e Bella
- G. Rigault, Elementi di ottica cristallografica. Levrotto e Bella
- G. Rigault, Simmetrie e cristalli. Loescher

Ci sono poi testi in altre lingue, specialmente in inglese.

La Cristallografia

Una prima definizione: è la scienza che studia i cristalli

Cosa sono i cristalli?

La parola cristallo deriva dal greco, *κρυσταλλος*, che significa ghiaccio: anticamente si riteneva infatti che il quarzo, scoperto nelle fessure dei monti, fosse ghiaccio derivato da acqua così intensamente raffreddata da essere incapace di ritornare allo stato liquido – una forma congelata dal freddo!



Per **cristallo** si intende comunemente un solido con forma poliedrica originaria, limitata cioè da facce piane che si sono formate per un processo spontaneo (in natura o in laboratorio)

Quarzo, SiO_2

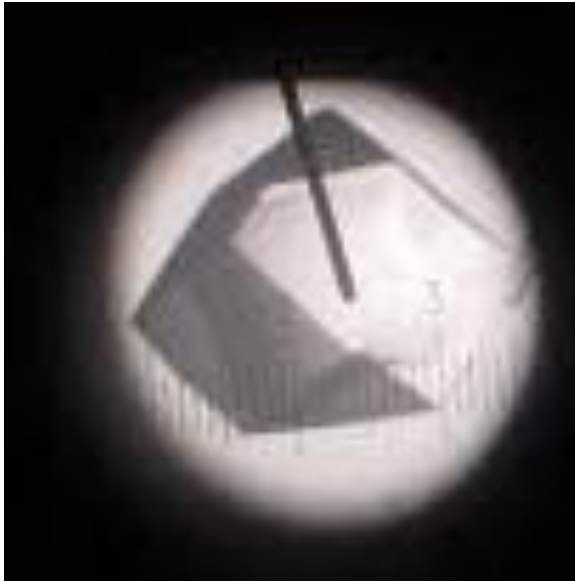


Diamante, C



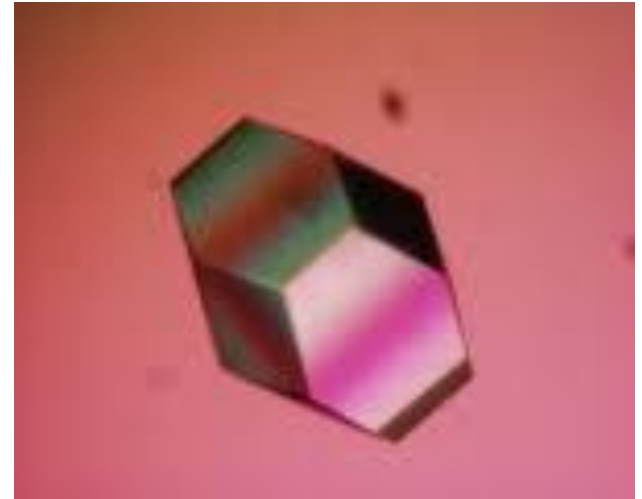
Pirite, FeS_2



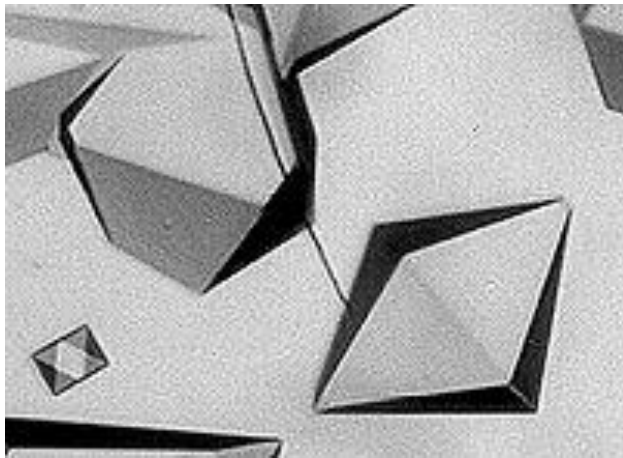


Cristalli di Proteine

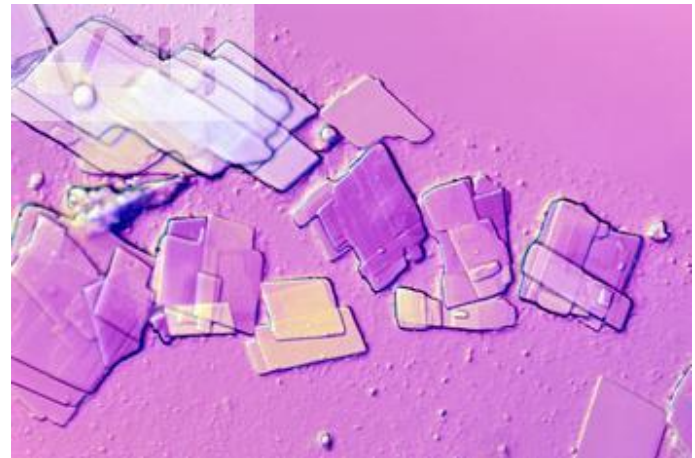
ottenuti in
laboratorio



Lisozima



Glucosio-isomerasi



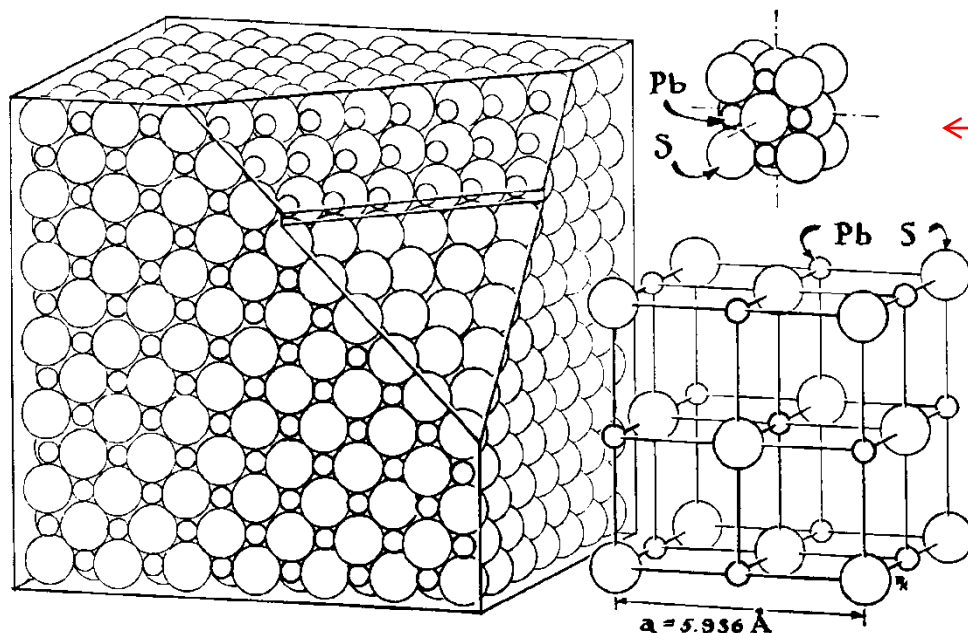
Colesterolo (non è una proteina!)

Cosa caratterizza i cristalli ?

E' la **struttura ordinata**, cioè gli atomi costituenti sono disposti **in modo regolare**, a distanze che si ripetono **periodicamente** nello spazio.
Per queste ragioni questa struttura, che è propria dei cristalli, è detta anche **cristallina**.

La forma geometrica non è che una manifestazione esterna dell'ordinamento interno.

Un esempio: la galena, PbS , cristallizza spesso in cubi.
Ecco la struttura cristallina, cioè la disposizione spaziale degli atomi:



← cella elementare della galena, cioè la più piccola unità strutturale – atomi di Pb e S a contatto

← la stessa cella con i centri di gravità degli atomi

il lato della cella vale $5.956 \text{ \AA}$

Come si è arrivati a riconoscere questo tipo di struttura interna ?

E' stata ipotizzata, in un primo momento, in base allo studio delle proprietà fisiche vettoriali, in particolare le proprietà ottiche (già nel sec. XVII) e quelle meccaniche, tra cui la sfaldatura, cioè la rottura dei cristalli secondo superfici piane (nel sec. XVIII).

Fu confermata sperimentalmente solo nel 1912 con la diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli stessi ad opera di Laue.

Da allora è iniziato un nuovo, prepotente sviluppo della cristallografia.

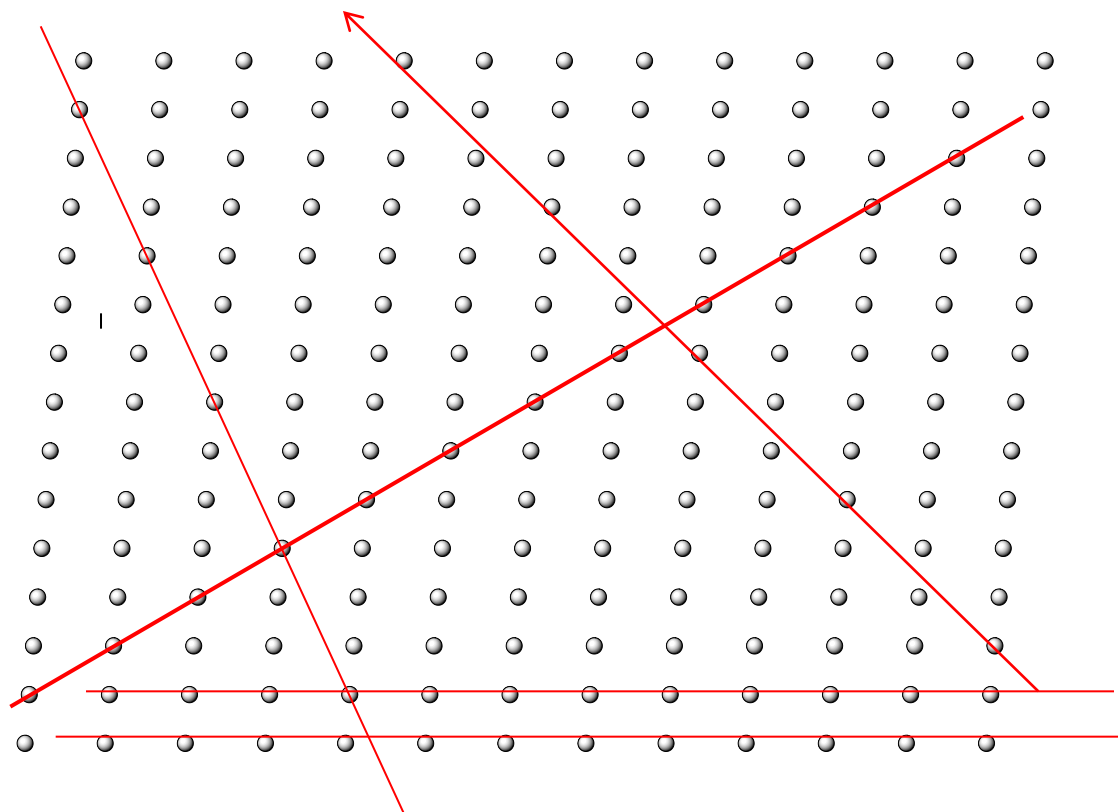


Birifrazione
della calcite:
formazione di
due immagini di
un oggetto



Tracce di piani di
sfaldatura in cristalli
di rodocrosite

La ripetizione regolare **periodica** è causa di **ANISOTROPIA**.



Le distanze tra gli atomi - qui indicati da punti - lungo la stessa direzione sono sempre le stesse, mentre le distanze cambiano secondo la direzione considerata. Di conseguenza cambiano con la direzione anche le proprietà strutturali e fisiche.

Questa è l'**anisotropia**.

Un siffatto sistema di punti è **omogeneo**: è una **omogeneità strutturale**.

N.B. Quasi tutti i minerali (oltre il 95%) hanno questo tipo di struttura, anche quando non si presentano con abito cristallino. Esempio: il turchese (fosfato di rame e alluminio) e spesso la malachite (carbonato basico di rame) non hanno forma poliedrica, ma opportunamente esaminati rivelano proprietà anisotrope, cioè hanno struttura cristallina. Sono **microcristallini**, detti anche **informi** → ma non sono amorfi.



Turchese



Malachite

Ci sono però sostanze, tra cui anche minerali, che non hanno struttura periodica, ma irregolare.

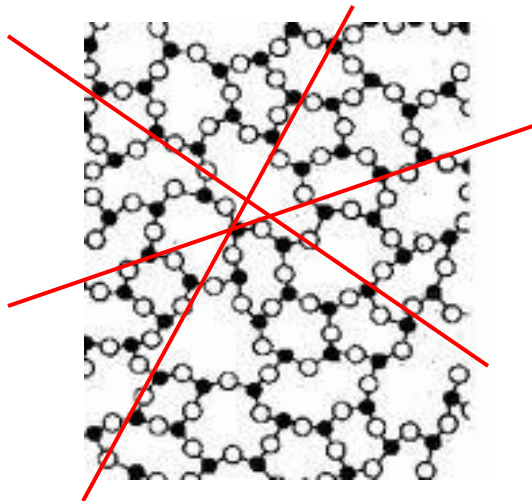
Es. vetro, opale, ossidi di manganese

Queste sostanze sono dette **AMORFE** o **VETROSE**.

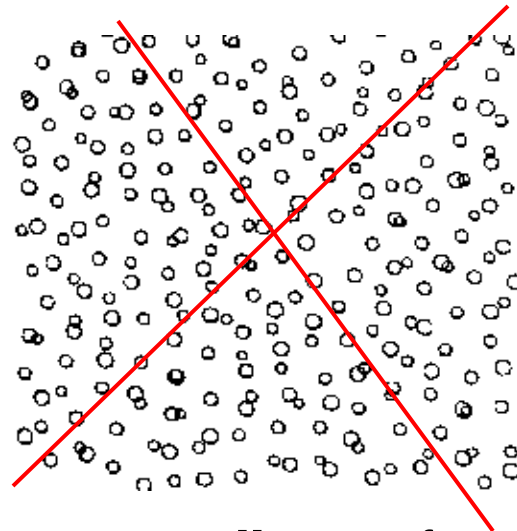
Non sono anisotrope, ma **ISOTROPE**, cioè i valori di una proprietà sono mediamente gli stessi qualunque direzione si consideri.

Il sistema è omogeneo, ma è una **omogeneità statistica**.

Esempi di strutture amorfe: manca la periodicità, e dunque anche l'anisotropia. Tutte le direzioni sono isotrope.



Vetro



Metallo amorfo

Esempi di sostanze vetrose (o amorfe):



Ossidiana: vetro vulcanico



Opale comune, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Cristalli? No, vetro

I “cristalli” di Boemia sono cristalli ?

No – non sono cristallini, hanno struttura vetrosa.



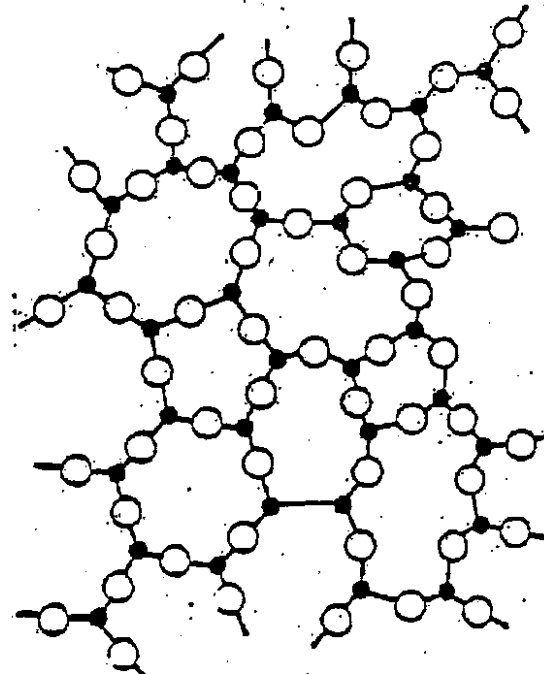
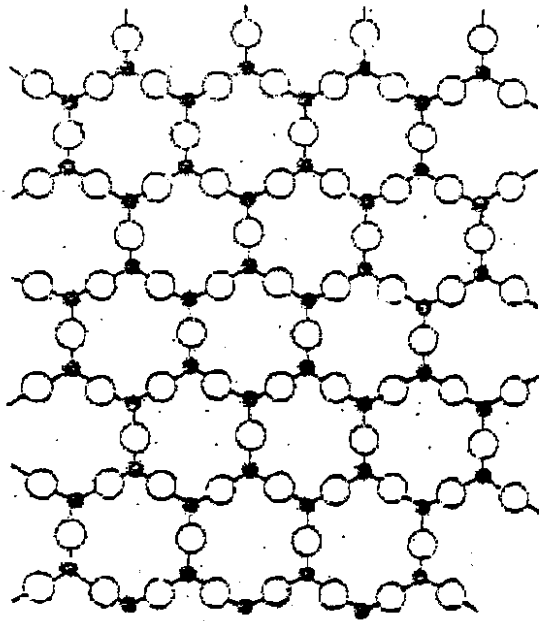
Ci sono dunque **due tipi di solido**:

uno ha struttura cristallina - è **il vero solido**

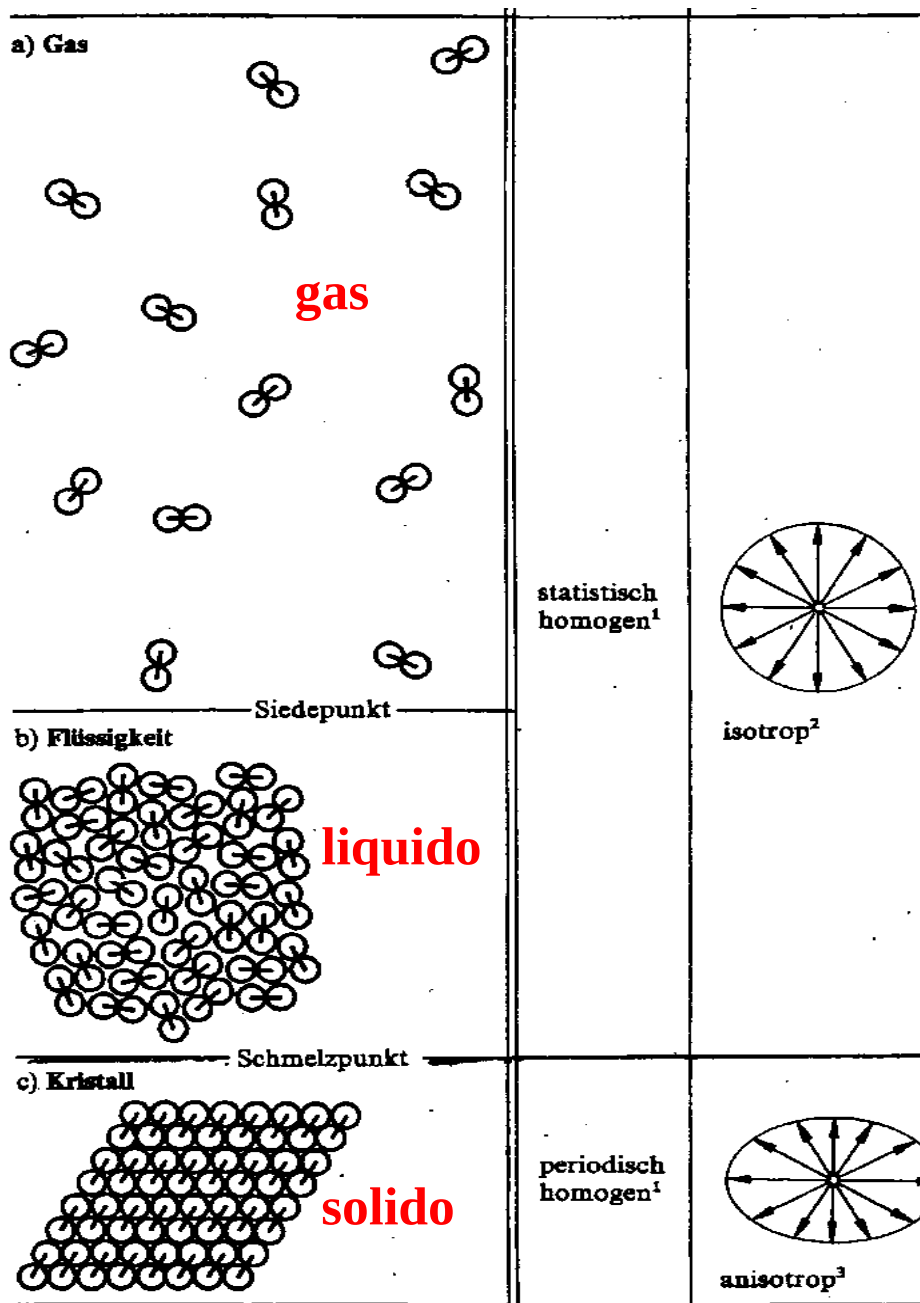
l'altro ha struttura vetrosa - è considerato un liquido sotto-raffreddato

Struttura cristallina

struttura vetrosa o amorfa



Cristallino	→	sinonimo di ordinato, di anisotropo
Amorfo	→	sinonimo di vetroso, di disordinato, di isotropo



I tre stati di aggregazione della materia e relative proprietà.

Gas, liquidi: statisticamente omogenei, isotropi

Solidi: strutturalmente omogenei, anisotropi

L'isotropia si può rappresentare con una **sfera** - il valore di una proprietà fisica è lo stesso in qualunque direzione dello spazio.

L'anisotropia con un **ellissoide** - il valore di una proprietà fisica cambia con la direzione.

Sulla base delle precedenti considerazioni,

ecco **la seconda**, più precisa **definizione di cristallografia**:

è la scienza che studia lo stato cristallino, che è il vero stato solido.

Per questo, il suo interesse va ben oltre il mondo dei minerali:

riguarda tutte le sostanze che possono assumere lo stato cristallino: metalli, leghe, composti inorganici e organici, proteine, ecc.

E' diventata una disciplina fondamentale per fisica, chimica, biologia, scienze della terra e scienza dei materiali.

La cristallografia si articola in
 morfologica o geometrica
 reticolare
 roentgenografica
 strutturale
 chimica
 fisica

P.S. Si vedrà più avanti (diapo 82-84) una nuova, più recente definizione di cristallo.

Cristallografia morfologica

si occupa della forma geometrica dei cristalli e delle leggi che la governano. Essa nasce in ambito mineralogico nel sec. XVIII.

- Verso la fine di questo secolo l'interesse dei naturalisti è diretto verso la forma esterna degli organismi Animali, Vegetali, Minerali.
- Sorge il concetto di specie: in botanica e zoologia ad ogni specie corrisponde una forma esterna precisa e riconoscibile.
- In mineralogia, questo non è vero, perché uno stesso minerale può presentarsi in più forme, di qui una grossa difficoltà per lo studio e il riconoscimento dei minerali. Comunque, alcuni studiosi non si lasciano scoraggiare e affrontano la questione che grazie alla loro tenacia e perspicacia sarà risolta, almeno in parte, già sul finire del sec. XVIII.

Saranno presentati i risultati delle indagini condotte nel tempo sulla forma esterna dei cristalli. Si inizierà con l'illustrazione delle leggi di base, tutte empiriche, e l'esposizione di una caratteristica fondamentale dei cristalli, la simmetria, per passare a una sistematizzazione morfologica (cenni) e descrizione di alcuni importanti fenomeni.

Gli argomenti trattati sono, nell'ordine:

1. Legge della costanza dell'angolo diedro, o di Stenone-Romé de l'Isle
2. Legge della "razionalità degli indici", o di Haüy
3. La simmetria
4. Classi cristalline e sistemi cristallini
5. L'enantiomorfismo
6. La determinazione della simmetria
7. Le associazioni regolari - i geminati
8. I quasi-cristalli (cenni)

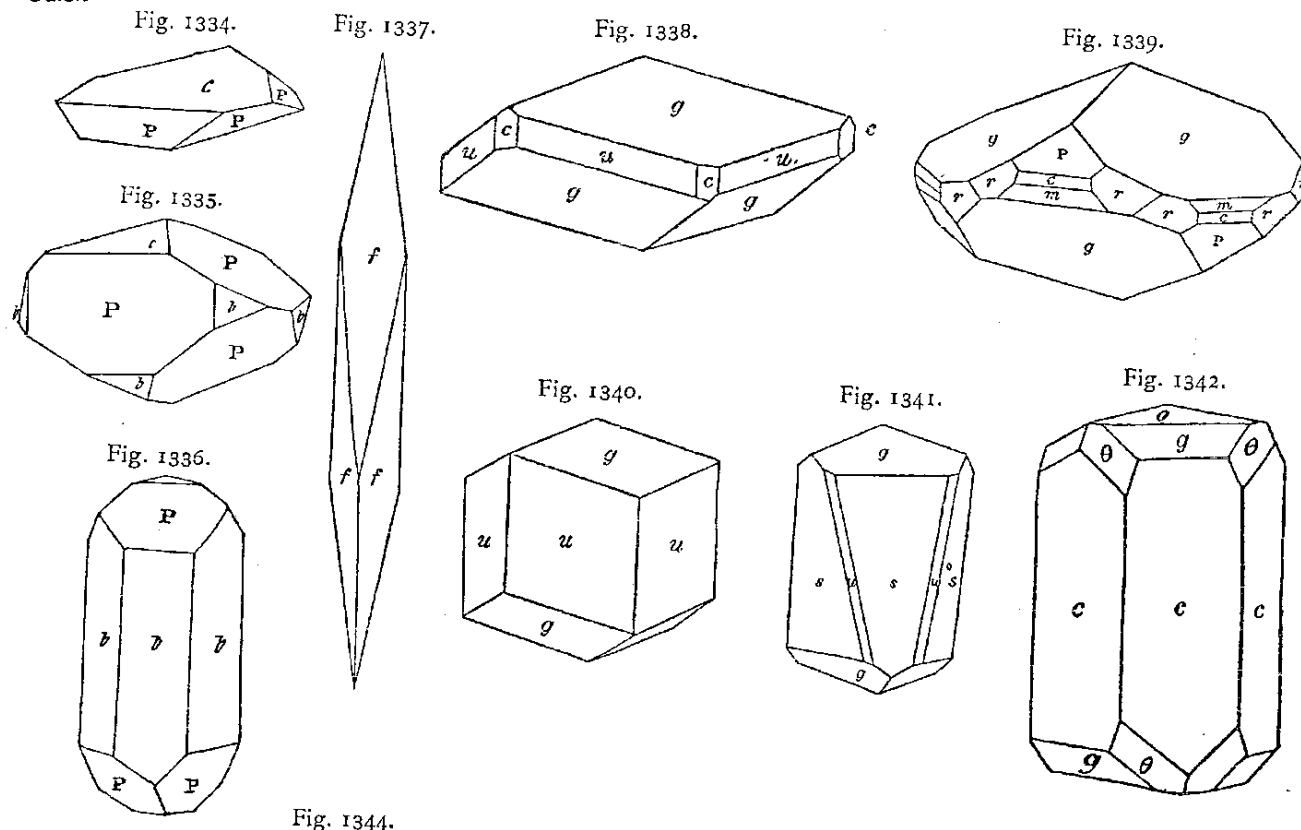
C'è un altro capitolo della cristallografia morfologica ed è il cosiddetto calcolo delle costanti, ma non viene trattato perché troppo specifico e ormai di relativo interesse.

1. Prima legge della cristallografia geometrica.

I cristalli di una stessa specie mineralogica presentano, a differenza delle specie vegetali e animali, come s'è detto, una grande varietà di forme.

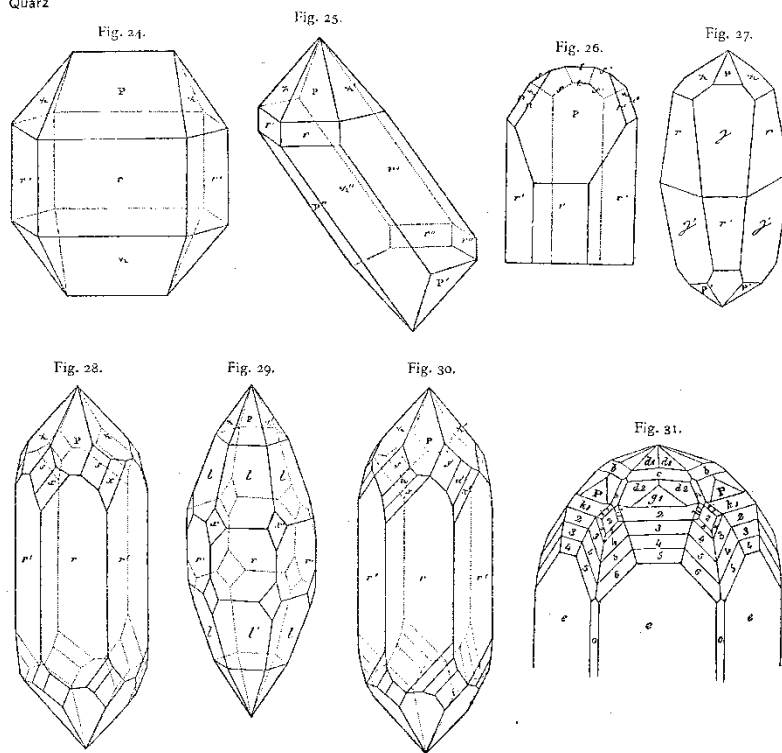
Un esempio: la calcite, CaCO_3 . Ecco alcune delle numerosissime forme:

Calcit

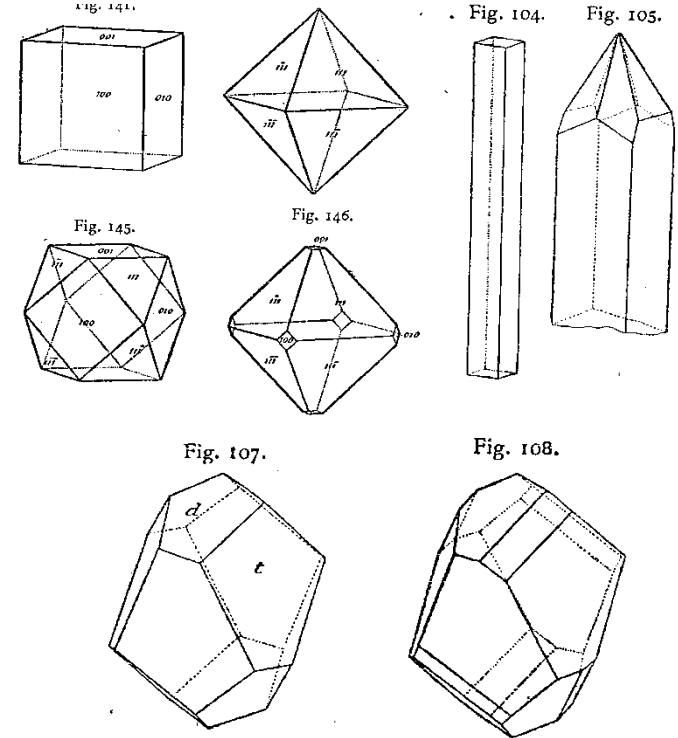


Altri esempi: il quarzo, SiO_2

Quarz



la pirite, FeS_2

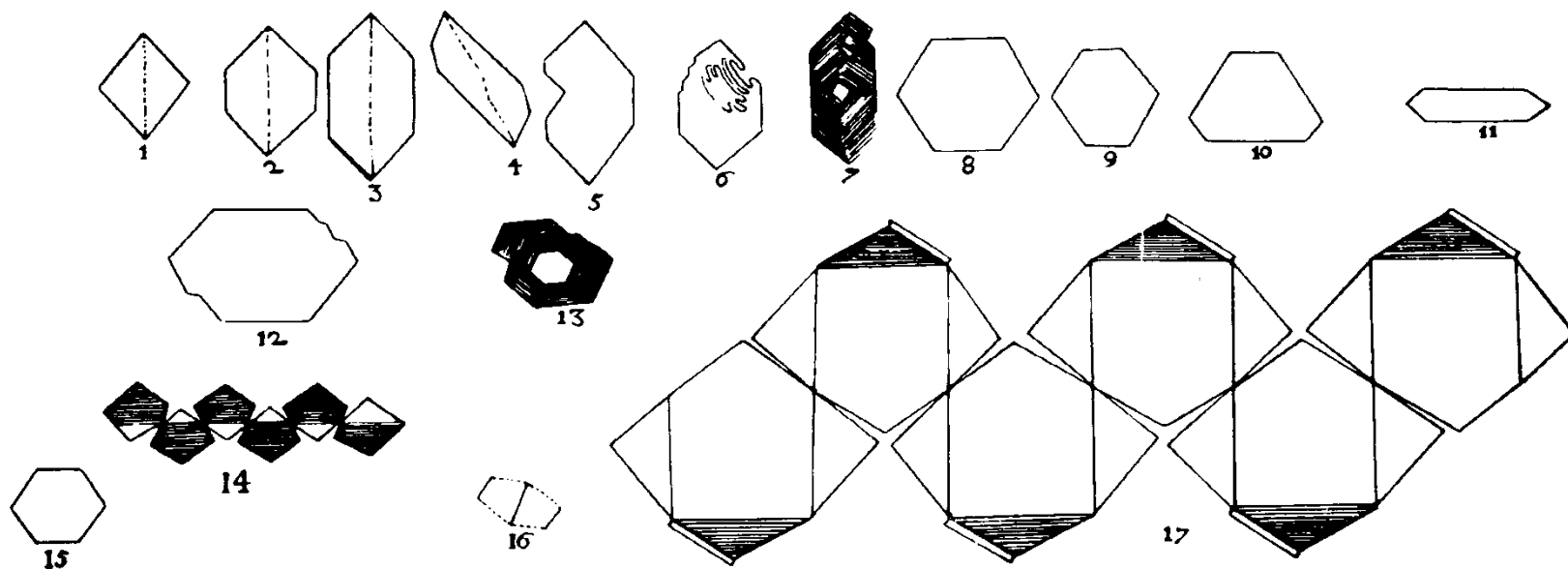


Ha senso, allora, occuparsi della forma dei cristalli ?

Per Buffon (1707-1788), il grande naturalista, (e anche per altri) no: sembra che non ci sia alcuna regola.

Però ...

Già nel 1669 il danese Niels Stensen (per gli italiani Niccolò Stenone, perché operò molto in Firenze) dallo studio di quarzo ed ematite dell'isola d'Elba aveva intuito quella che sarà la prima legge: osserva infatti in questi cristalli “*non mutatis angulis*” – cioè certi angoli si mantengono costanti.



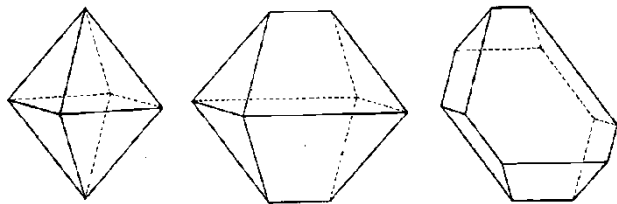
Con questi suoi disegni lo Stenone mette in evidenza la costanza degli angoli tra facce opportunamente scelte e orientate. La cosa sarà confermata dall'italiano Guglielmini (1683) e dallo svizzero Capper (1723).

Ma sarà solo nel 1772 che Romé de l'Isle formulerà su base sperimentale e in termini definitivi la

Prima legge della cristallografia morfologica

- essa individua una regolarità sotto la grande varietà di forme cristalline, precisamente:

Gli angoli diedri omologhi dei cristalli di una stessa specie sono costanti, a temperatura costante.



Questi tre cristalli della stessa specie hanno forme geometriche diverse, ma gli angoli diedri omologhi sono uguali: a sinistra, lo sviluppo ideale delle facce equivalenti, al centro e a destra lo sviluppo è differenziato per le diverse condizioni di genesi.

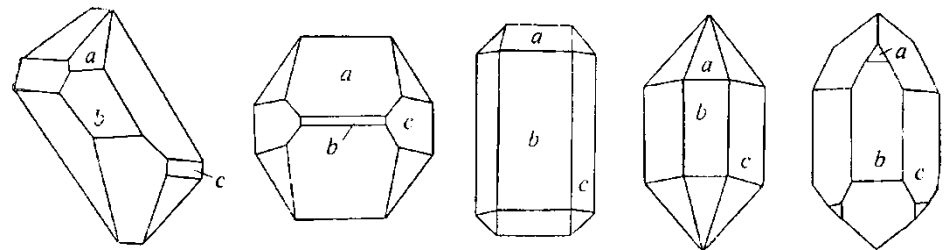
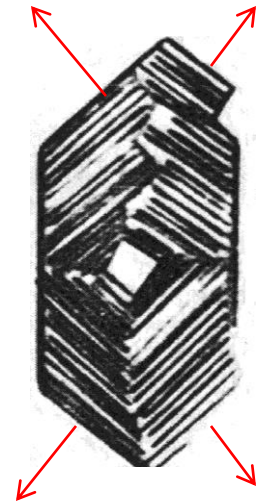


Illustrazione della prima legge in cristalli di quarzo di forma diversa in cui le facce ab formano angoli diedri uguali – e così dicasi delle facce ac e bc .

Conseguenze e applicazioni della prima legge:

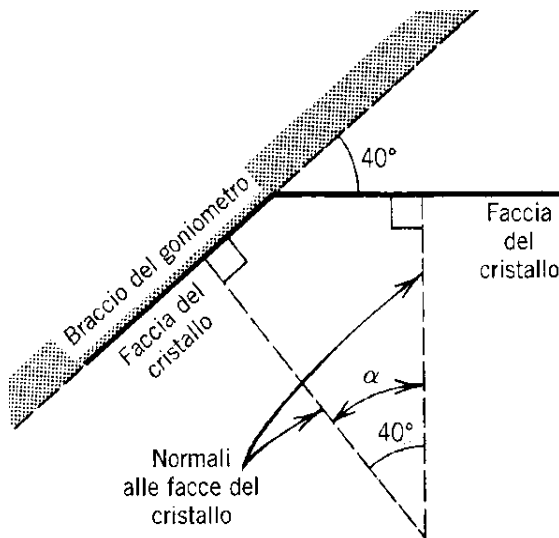
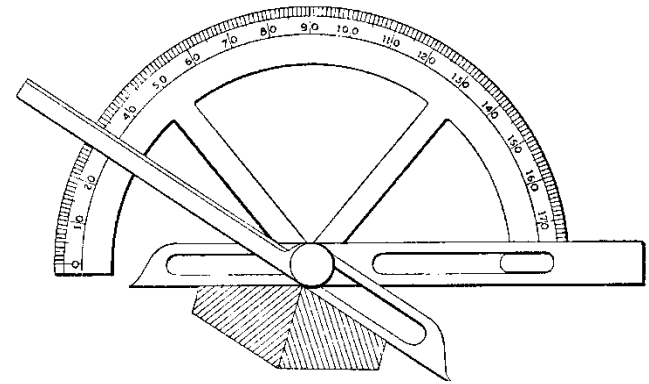
1. Di un cristallo è importante **l'angolo tra le facce**, non l'estensione di queste.
2. Ci sono valori angolari propri e specifici per i cristalli di ciascuna specie cristallina. La misura di questi angoli può permetterne il riconoscimento → metodo diagnostico.
3. Gli angoli tra le facce si misurano con i goniometri - per lungo tempo essi furono l'unico strumento della cristallografia.
4. Tutte le direzioni parallele sono equivalenti.
5. La normale a una faccia dà la direzione di crescita della faccia stessa.

Anche questa fu una osservazione di Stenone, come appare anche dal suo disegno, che mostra la crescita delle facce per strati paralleli. Lo spostamento di una faccia parallelamente a se stessa non modifica l'angolo con le vicine.



In un primo momento fu usato il goniometro ad applicazione di Carangeot (1780).

Le facce si portano a contatto delle due aste, una è fissa, l'altra è mobile.



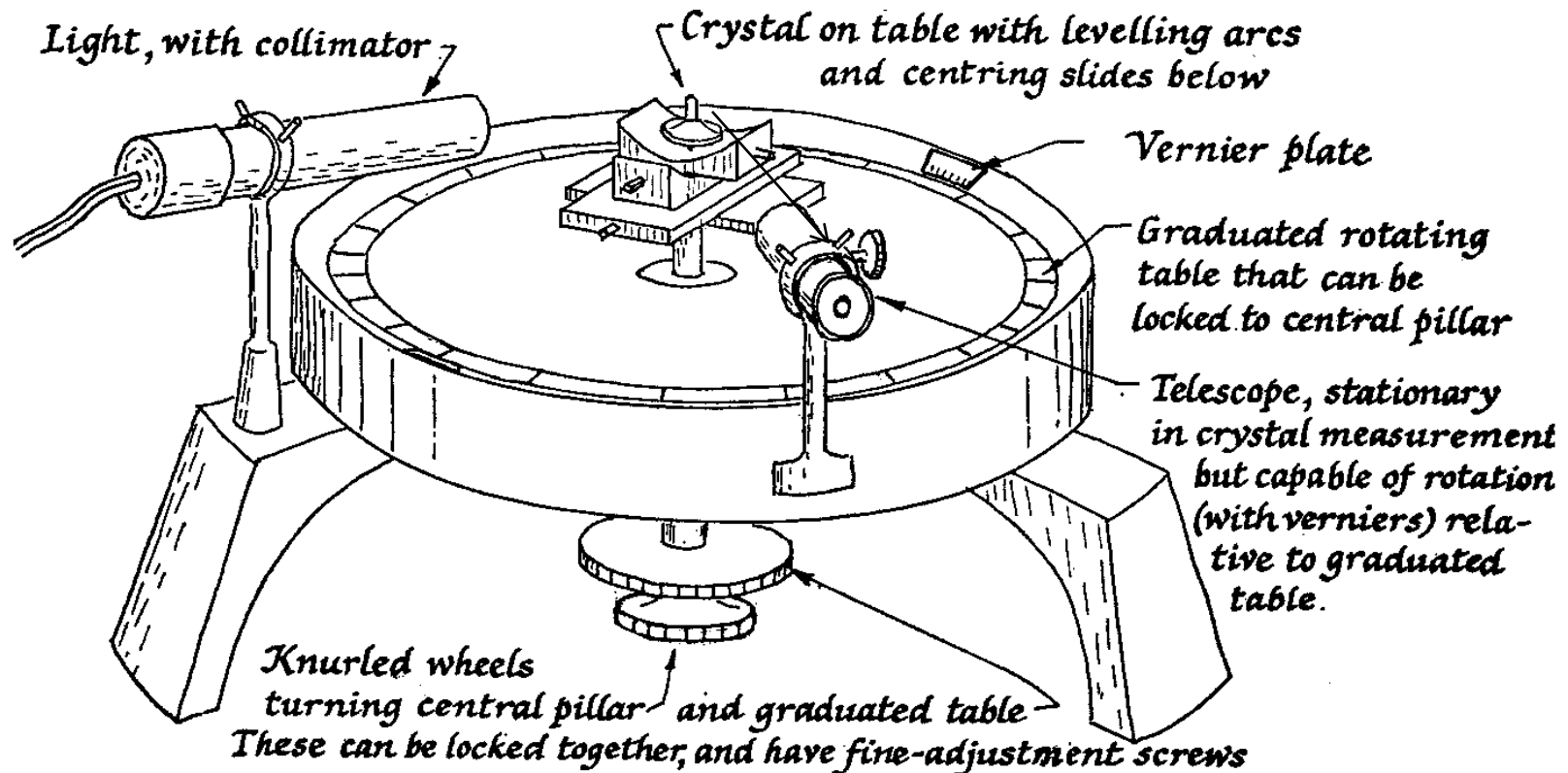
Nel caso di cristalli piccoli, si pensò di misurare l'angolo tra le facce sfruttando il potere riflettente delle facce stesse.

Questo fu realizzato con il goniometro a riflessione di Wollanston (1809).

Si noti che l'angolo tra due facce è supplementare dell'angolo tra le normali alle stesse facce (qui di 40°). Quindi l'angolo vero tra le due facce è di $180 - 40 = 140$. Però

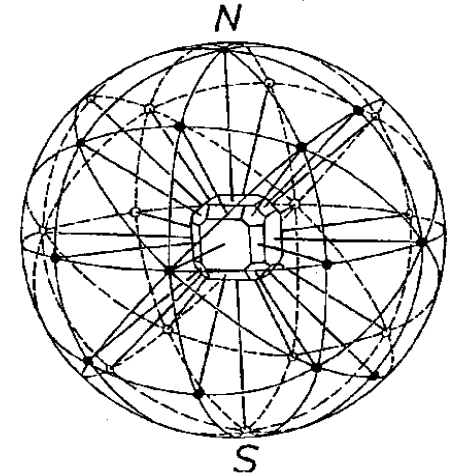
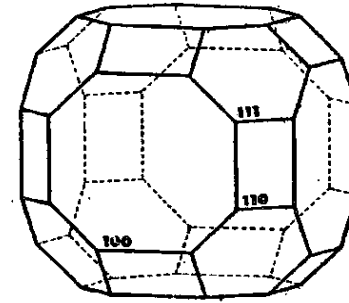
N.B. ... in cristallografia per angolo tra le facce si intende l'angolo tra le normali alle facce !

Per misurare l'angolo tra due facce con il goniometro a riflessione, si fa incidere un raggio di luce su una faccia, si legge sul cerchio graduato l'angolo a cui avviene la riflessione. Quindi si ruota il cristallo intorno allo spigolo formato dalle due facce fino a portare in riflessione la seconda faccia. Si legge il nuovo angolo e per differenza si ricava il valore dell'angolo cercato. Vennero poi introdotti goniometri a due cerchi.



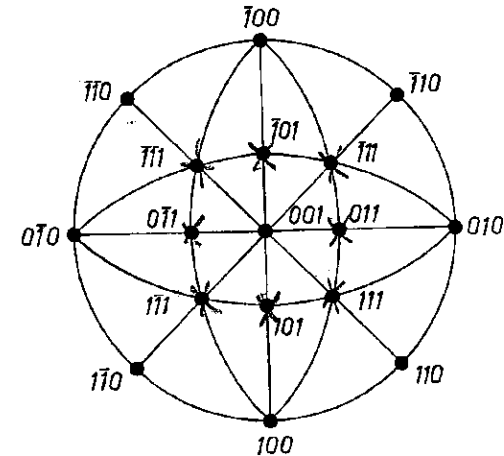
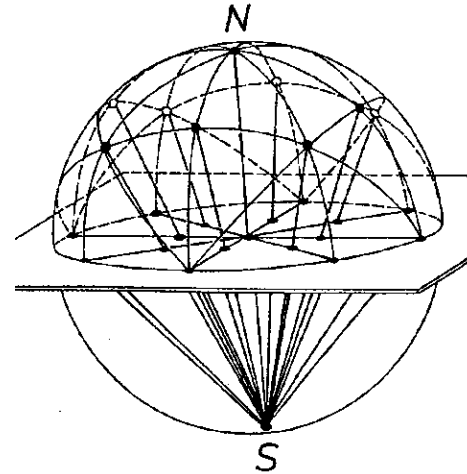
Cosa fare degli angoli misurati ?

Si portano prima in **proiezione sferica** — si circonda al cristallo una sfera di raggio a piacere, dal centro della quale si tirano le normali alle facce. Queste intersecano la sfera in altrettanti punti, detti **poli**. L'insieme dei poli rappresenta la proiezione sferica (che è tridimensionale) delle facce. Così non conta più l'estensione delle facce!



Dalla proiezione sferica si passa alla **proiezione stereografica** (che è bidimensionale) proiettando, su un piano passante per il centro della sfera, dal polo Sud i poli delle facce che si trovano nell'emisfero nord, e dal polo Nord i poli delle facce che si trovano nell'emisfero sud.

Così tutti i poli delle facce vengono a trovarsi nel o sul cerchio di proiezione.



Proiezione stereografica di tutte le facce del cristallo dato con i relativi indici

Dalla proiezione stereografica si ricavano la **simmetria** (v. avanti) e altri dati.

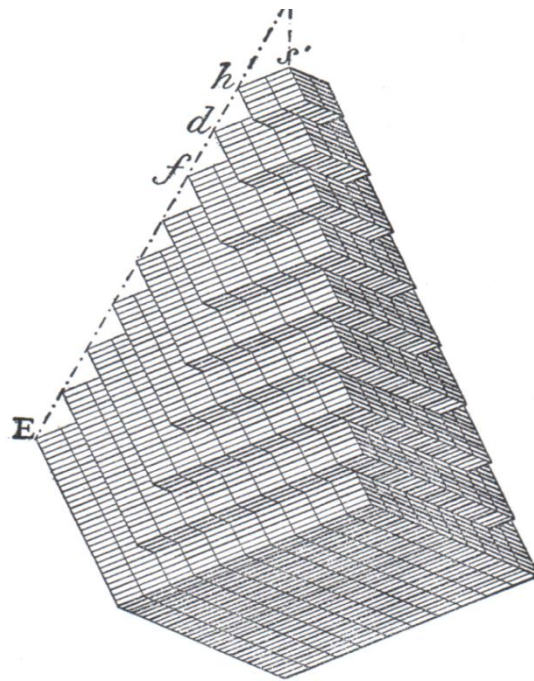
2. Seconda legge della cristallografia o della “razionalità degli indici”.

Essa fu dedotta nel 1784 da **René Just Haüy** (1743-1826) in base a una sua teoria sulla struttura delle sostanze cristalline.

Aveva osservato che i cristalli di calcite si sfaldano (cioè si rompono) secondo superfici piane. Operando in modo opportuno si può ricavare da ogni cristallo di calcite, qualunque ne sia la provenienza, sempre lo stesso poliedro, un romboedro, detto di sfaldatura, che può essere ulteriormente rimpicciolito per ulteriore sfaldatura.

Questo processo non può continuare all'infinito: si arriverà al più piccolo poliedro, che Haüy chiamò **molecola integrante** – la più piccola unità strutturale.

Tutte le forme cristalline si possono derivare da questa “molecola” assemblandole in modo opportuno, secondo certe regolarità.

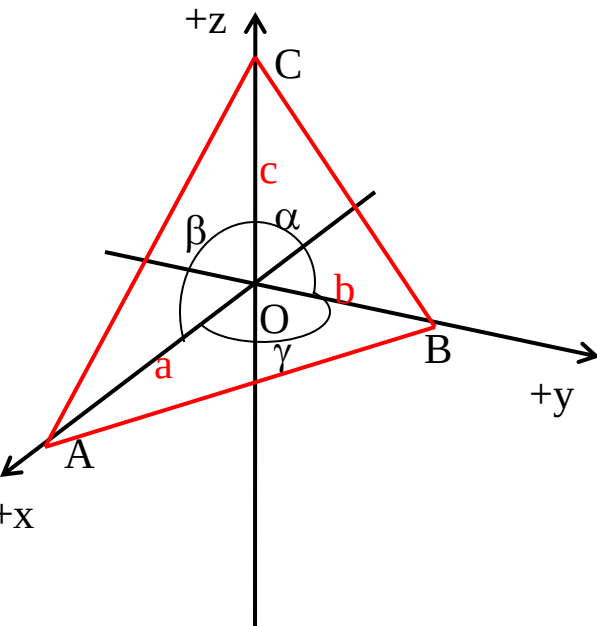


Calcite: romboedri di sfaldatura - cristallo e relativo modello strutturale di Haüy

Da questa ipotesi strutturale Hauy ricavò **la seconda legge della cristallografia** che permette di rappresentare **la posizione relativa delle facce di un cristallo**.

Essa viene qui proposta, per semplicità, in una versione geometrica.

1. Si assumono come assi di riferimento x, y, z tre spigoli del cristallo non complanari. Essi per la prima legge possono essere spostati parallelamente a se stessi fino a farli incontrare in un punto interno al cristallo. Così si può distinguere un verso positivo e uno negativo. I tre assi formano tra di loro gli **angoli α** (tra $+y$ e $+z$), **β** (tra $+x$ e $+z$), **γ** (tra $+x$ e $+y$).
2. Si sceglie una faccia che incontri i tre assi nei versi positivi: la posizione delle altre facce sarà riferita a questa faccia, che per questo è detta **fondamentale**.



Sia ABC la faccia fondamentale.

Essa stacca su x il parametro $OA = a$,

su y il parametro $OB = b$, su z il parametro $OC = c$.

Le misure goniometriche non consentono di ricavare i valori assoluti di a, b, c , ma solo il loro rapporto **$a:b:c$** .

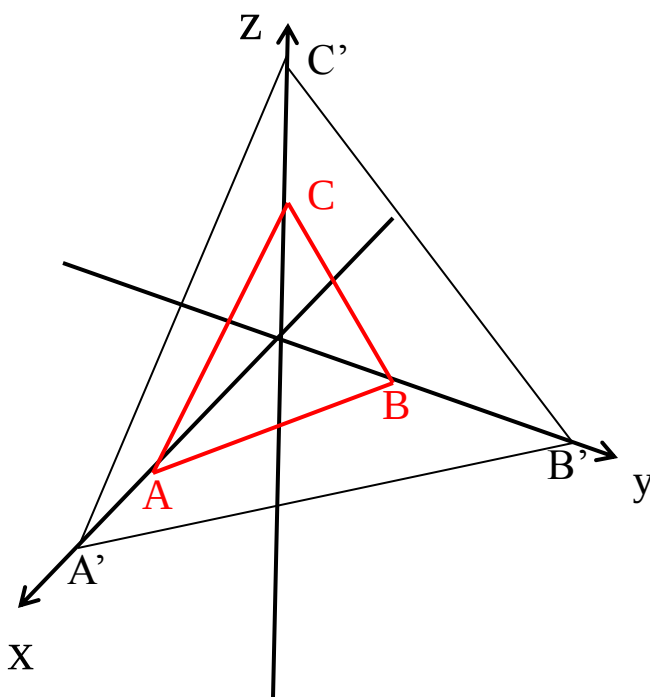
α, β, γ e il rapporto $a:b:c$
sono le **costanti cristallografiche**

Le costanti cristallografiche caratterizzano ogni sostanza cristallina – ad eccezione, come si vedrà, dei cristalli del sistema cubico.

Come si rappresenta la posizione di una faccia ?

La risposta è data dalla legge di Haüy, che fa riferimento alla faccia fondamentale.

Sia $A'B'C'$ una faccia qualunque, di cui vogliamo stabilire la posizione rispetto ad ABC , faccia fondamentale.



Con la trigonometria sferica si può risalire al valore del rapporto $a : b : c$ della faccia fondamentale, che sarà espresso da tre numeri decimali qualunque,

per es. sia $a : b : c = 0.438 : 1.000 : 1.629$

In modo simile, per la faccia $A'B'C'$ si può ricavare il rapporto $a' : b' : c'$

per es. sia $a' : b' : c' = 0.872 : 1.000 : 0.816$

La posizione della faccia $A'B'C'$ rispetto a quella fondamentale ABC si ricava facendo il rapporto tra i parametri della faccia fondamentale e quelli della faccia in esame staccati sugli stessi assi. Cioè:

$$a/a' \quad b/b' \quad c/c'$$

Cosa dice la seconda legge della cristallografia o legge di Haüy ?

Il rapporto tra i parametri della faccia fondamentale e quelli della faccia in esame, staccati sugli stessi assi, può essere trasformato in tre numeri interi **h k l**, primi tra loro, generalmente piccoli.

$$a / a' = \mathbf{h}$$

$$b / b' = \mathbf{k}$$

$$c / c' = \mathbf{l}$$

(h, k, l) → sono detti **indici milleriani della faccia**
(da Miller, cui si deve la notazione adottata)

N.B. Un rapporto tra misure è sempre razionale e può essere ricondotto a rapporto tra numeri interi e primi. Quindi non è propriamente corretto parlare di “razionalità degli indici” a proposito di questa legge.

L'importanza della legge sta invece nel “**generalmente piccoli**”,
cioè, in genere, è: **h, k, l < 4** - che è un risultato statistico!

Si ricordi: la legge è empirica.

Nel caso in esame (si pone sempre, per convenzione, $b = 1.000$):

per l'asse x $0.438 / 0.872 = 0.502$

per l'asse y $1.000 / 1.000 = 1.000$

per l'asse z $1.629 / 0.816 = 1.996$

cioè $0.502 : 1.000 : 1.996$

Questo rapporto si può approssimare (tenendo conto degli errori sperimentali) a:

$0.500 : 1 : 2.000$

da cui, moltiplicandolo per 2, si arriva a tre numeri interi, piccoli:

$1:2:4$

Il **simbolo della faccia** è dunque **(124)**

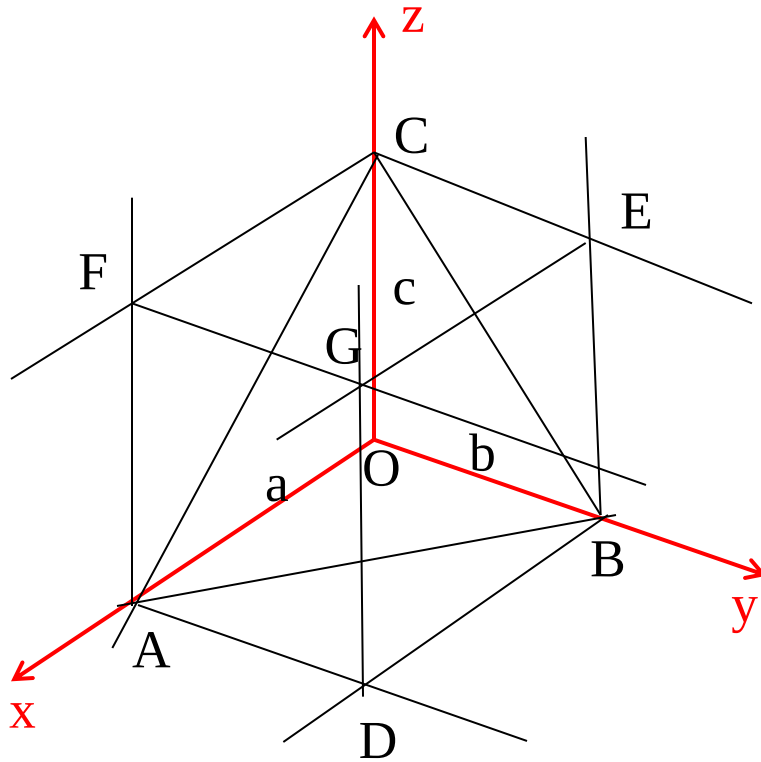
N.B. Il simbolo di una faccia si scrive sempre tra parentesi tonde.

Per ricavare **il simbolo della faccia fondamentale** si fanno i rapporti dei parametri della faccia fondamentale con se stessa:

$a/a = 1$, $b/b = 1$, $c/c = 1$, quindi il simbolo della faccia fondamentale è **(111)**

N.B. (111) non vuol dire che la faccia fondamentale stacca parametri uguali sui tre assi: vuol dire che i tre parametri a , b , c sono presi come unità di misura sui tre assi x , y , z .

Simbolo di alcune facce particolari - essendo ABC la faccia fondamentale



Simbolo della faccia FGEC:

Occorre fare i rapporti tra a, b, c e i parametri staccati da FGEC sugli stessi assi.

FGEC è parallela agli assi x e y , quindi stacca su questi un parametro ∞ , mentre stacca su z un parametro c .

Quindi $a / \infty, b / \infty, c / c$,

da cui, essendo $a / \infty = 0$, si ricava **(001)**

Con questo simbolo si indicano anche tutte le facce parallele a FGEC che intersecano l'asse z nel verso positivo. Per quelle che l'intersecano nel verso negativo, si scrive (00-1)

Similmente si ricava il simbolo delle altre:

FADG $\rightarrow$ (100)

DBEG $\rightarrow$ (010)

FABE $\rightarrow$ (110)

DACE $\rightarrow$ (101)

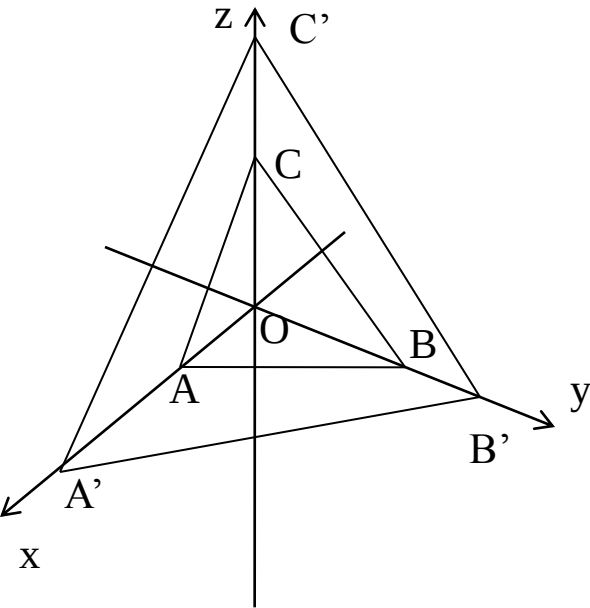
FCBD $\rightarrow$ (011)

Dunque, **l'indice 0** relativo a un asse significa che la faccia è parallela a quell'asse.

Come si rappresentano gli spigoli? → Con tre numeri **[u,v,w]**

Grazie alla legge di Hauy si possono anche rappresentare gli spigoli - più genericamente le direzioni. Queste si possono considerare intersezione di due facce.

Sia data una faccia A'B'C' di simbolo (hkl) che stacca i parametri a', b', c'



L'equazione in forma segmentaria di questa faccia è

$$x/a' + y/b' + z/c' = 1.$$

Essendo per la legge di Hauy $a/a'=h$, $b/b'=k$, $c/c'=l$,
si può scrivere $h.x/a + k.y/b + l.z/c = 1$

Ponendo $x/a=X$, $y/b=Y$, $z/c=Z$,

ossia prendendo **a** come unità di misura su x, **b** su y, **c** su z,
si ottiene $hX + kY + lZ = 1$

Spostando la faccia parallela a se stessa fino a farla passare per l'origine O, l'equazione diventa

$$\mathbf{hX + kY + lZ = 0.}$$

Data un'altra faccia non parallela alla precedente, di simbolo h'k'l', la sua equazione sarà

$$h'X + k'Y + l'Z = 0$$

Per ricavare la direzione dello spigolo intersezione delle due facce, occorre tenere presente che la direzione di una retta è data dalle coordinate di due suoi punti. Nel nostro caso, un punto è certamente l'origine O, di coordinate (000), poiché entrambi le facce passano per l'origine. Si tratta di trovare le coordinate dell'altro punto.

Queste si trovano risolvendo il sistema

$$\begin{cases} hX + kY + lZ = 0 \\ h'X + k'Y + l'Z = 0 \end{cases}$$

Moltiplicando la prima equazione per $-l'$ e la seconda per $+l$ e sommando le due equazioni, si elimina il termine in Z e si ottiene

$$(h'l - h'l')X + (k'l - k'l')Y = 0$$

da cui

$$X / (kl' - k'l) = Y / (h'l - h'l')$$

Procedendo in modo analogo per eliminare X (o Y), si arriva all'espressione finale

$$X / (kl' - k'l) = Y / (h'l - h'l') = Z / (hk' - h'k)$$

che dà le coordinate X,Y,Z cercate del secondo punto per cui passa la retta intersezione.

Modo semplice e mnemonico per ricavare il simbolo della retta: si scrivono due volte di seguito i simboli delle facce

$$\begin{array}{ccccccc} h & k & l & h & k & l & \\ h' & k' & l' & h' & k' & l' & \end{array} \quad \begin{array}{c} h \left| \begin{array}{ccc} k & l & h \\ k' & l' & h' \end{array} \right| l \\ h' \left| \begin{array}{ccc} k & l & h \\ k' & l' & h' \end{array} \right| l' \end{array}$$

Si eliminano la prima e ultima colonna, si eseguono le moltiplicazioni in croce e si ha così:

$$X = kl' - k'l \quad Y = h'l - h'l' \quad Z = hk' - h'k, \quad \text{cioè } X = u, Y = v, Z = w \rightarrow u, v, w \text{ numeri interi!}$$

Lo spigolo intersezione è dato dai tre numeri interi u,v,w, e simboleggiato come **[uvw]**.

Simbolo di alcune direzioni particolari

Asse x: è l'asse formato dall'intersezione della faccia (010) con la faccia (001). Applicando la regola memonica sopra esposta:

$$\begin{array}{c|ccc|c} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

da cui $u = 1.1 - 0.0 = 1$, $v = 0.0 - 0.1 = 0$, $w = 0.0 - 1.0 = 0$

Quindi il simbolo dell'asse x è **[100]**. Questa di fatto è la coordinata di un punto appartenente all'asse x, l'altra essendo 000, coordinata dell'origine.

Procedendo in modo simile per gli altri due assi si ricava

per l'asse y $\rightarrow$ **[010]**

per l'asse z $\rightarrow$ **[001]**

N.B. Se si fosse invertito l'ordine delle facce per il calcolo dell'asse x, cioè

$$\begin{array}{c} 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 1 \\ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \end{array}$$

si sarebbe ottenuto $u = 0.0 - 1.1 = -1$, $v=0$, $w=0$, cioè **[-100]**, esattamente la coordinata del punto centro-simmetrico rispetto a [100] sull'asse delle x.

3. La Simmetria. Una proprietà fondamentale, importantissima, dei cristalli

- I cristalli presentano **simmetria**, cioè una regolare ripetizione degli elementi geometrici che li costituiscono (facce, spigoli, vertici). Si può anche definire come invarianza di un oggetto rispetto a certe operazioni.
- Questa regolarità (o ripetizione di elementi equivalenti) infatti si può mettere in evidenza mediante **operazioni** di

Rotazione rispetto ad un asse → detto **asse** di rotazione o **gira**

Riflessione rispetto ad un piano → detto **piano** di riflessione

Inversione rispetto ad un punto → detto **centro** di simmetria o di inversione

Asse di rotazione

Piano di riflessione

Centro di inversione



sono gli **ELEMENTI di SIMMETRIA**

Gli **elementi di simmetria** si possono definire come il luogo dei punti che non sono spostati durante le operazioni di simmetria.

L'asse di rotazione è detto elemento di **simmetria del I tipo**, perché non scambia destro con sinistro,

piano di riflessione e centro di inversione sono detti **del II tipo**, perché scambiano destro con sinistro (v. avanti).

La **ROTAZIONE** collega parti (o oggetti, nel nostro caso facce) **congruenti**, cioè sovrapponibili nello spazio:

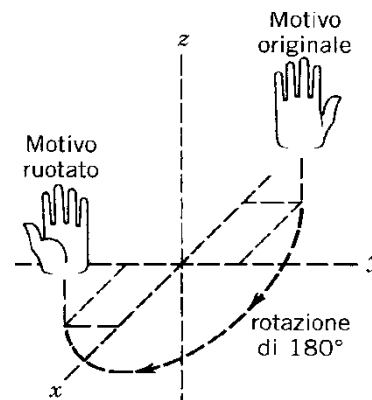
se l'oggetto è destro, rimane destro; se sinistro, rimane sinistro.

Non scambia cioè destro con sinistro, e viceversa.

Sia z l'asse di rotazione.

Sia dato il “motivo originale” – cioè, la mano sinistra.

Ruotata di 180° intorno a z , rimane sinistra.



L'angolo di rotazione α , di cui viene fatto ruotare l'oggetto (in cristallografia la faccia, lo spigolo, ...) intorno all'**asse di rotazione** per ricoprire se stesso, è dato da:

$$\alpha = 360 / n$$

dove n (numero di volte che l'oggetto ricopre se stesso nell'arco di 360°) è l'**ordine dell'asse** di rotazione.

Nei cristalli la disposizione ordinata e periodica degli atomi (v. Cristallografia reticolare) impone che gli unici valori di n possibili siano

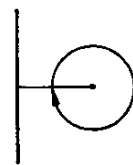
1, 2, 3, 4, 6

Si hanno così assi di rotazione che prendono il nome di

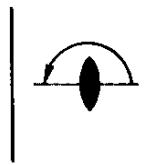
1 (gira); 2, **digira**; 3, **trigira**; 4, **tetragira**; 6, **esagira**

cui corrispondono angoli α di rotazione di **360 , 180 , 120 , 90 , 60** .

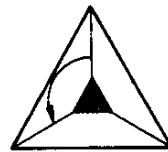
Simbologia grafica:



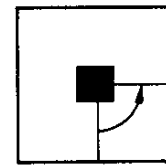
1
—



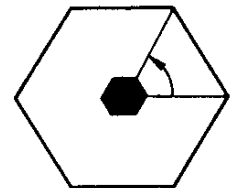
2
digira



3
trigira



4
tetragira

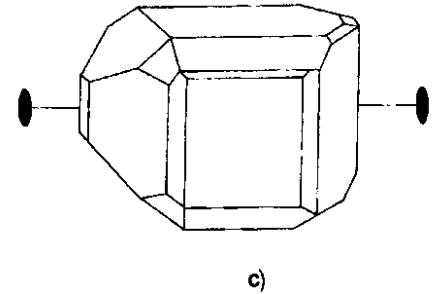
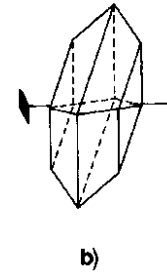
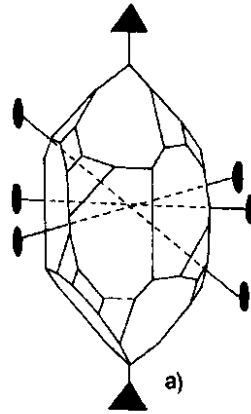


6
esagira

La **ragione di questa limitazione**, risultato dello studio sperimentale dei cristalli, è da attribuire alla struttura discontinua e periodica dei cristalli, come si vedrà in cristallografia reticolare.

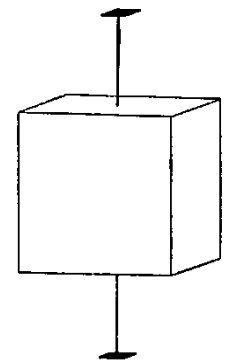
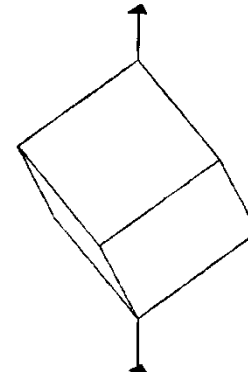
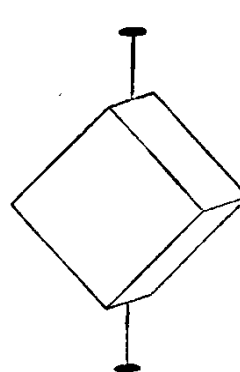
Esempi di assi di rotazione

- a) Assi di rotazione del quarzo
(una trigira e tre digire)
- b) Una digira nel gesso
- c) Una digira nel saccarosio

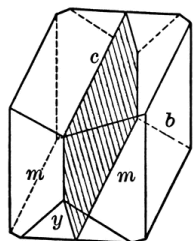
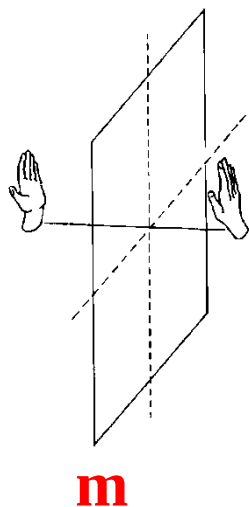


Il cubo presenta più assi di rotazione:
sei digire, quattro trigire,
tre tetragire.

Qui di fianco, la direzione di una di
ciascuna di queste.

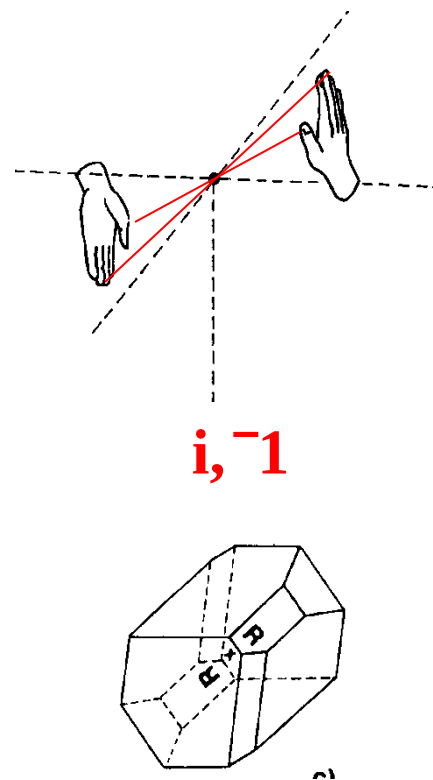


La **RIFLESSIONE** e l'**INVERSIONE** collegano invece parti (oggetti, facce) **incongruenti**, cioè non sovrapponibili nello spazio, o anche **speculari** o **chirali** o **enantiomorfi**, cioè collegano destro con sinistro, sinistro con destro.



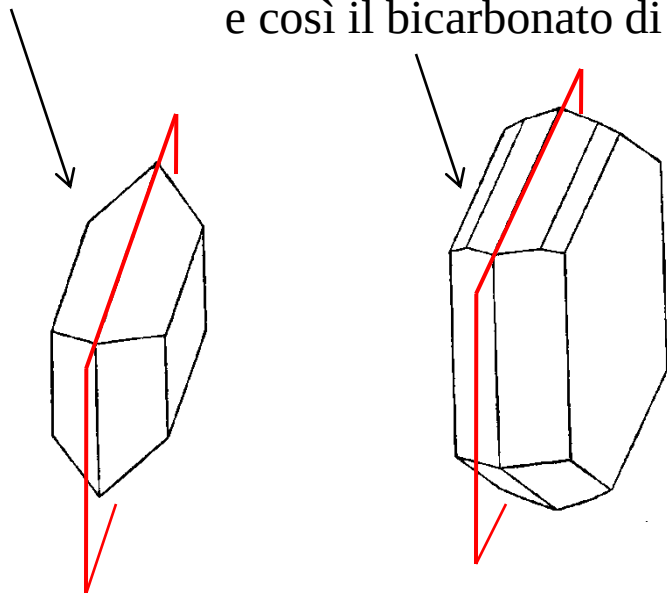
Il piano di riflessione si indica con la lettera **m** (da *mirror* o *miroir*). La mano destra è immagine speculare della sinistra. Nel cristallo esso divide due parti speculari.

Il centro di simmetria si indica con la lettera **i** (e anche $\bar{1}$ con una lineetta sopra il numero). Le due mani, destra e sinistra, invertite sono collegate dal centro di simmetria: pollice con pollice, mignolo con mignolo, e così via.

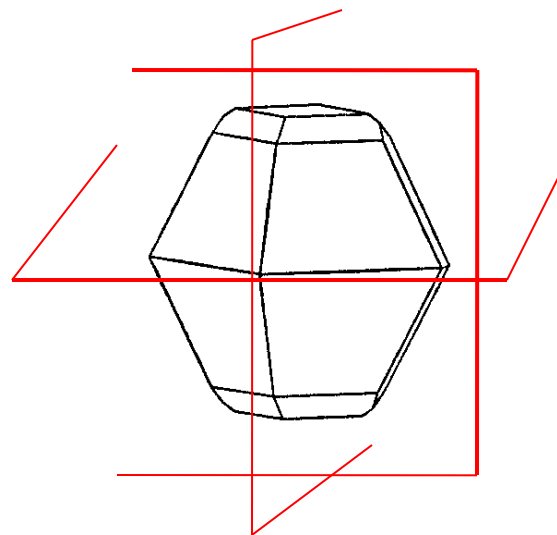


Nell'**inversione** i due oggetti speculari si trovano in posizioni diametralmente opposte rispetto ad un punto, detto **centro di inversione** o **centro di simmetria**.

Il gesso presenta un solo piano **m**,
e così il bicarbonato di sodio

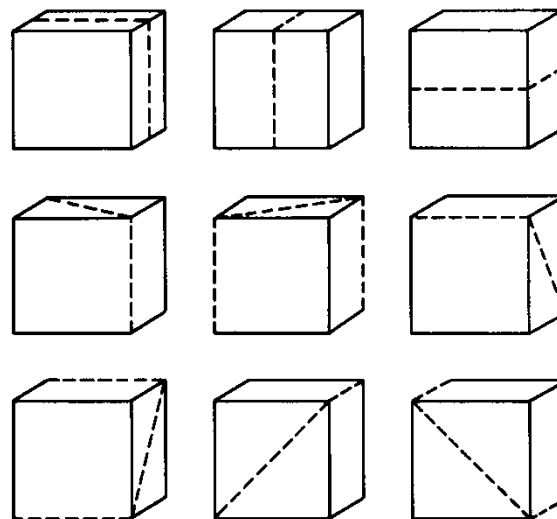


il solfo orto-rombico tre piani **m** ortogonali



Il cubo presenta nove piani **m**,
di cui 3 paralleli alle facce del cubo

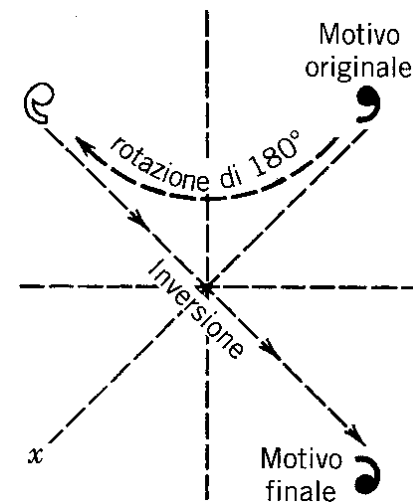
e 6 paralleli alle diagonali



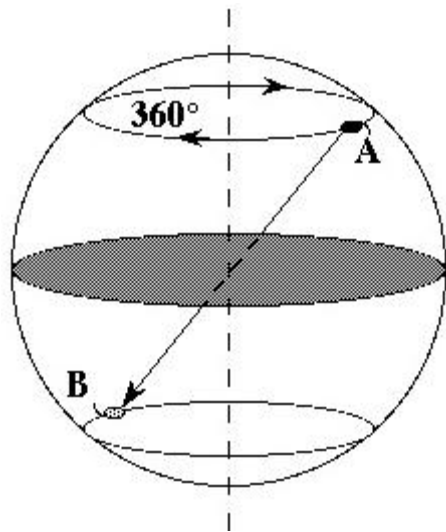
C'è un'altra operazione di simmetria: la **roto-inversione**

E' una “doppia” operazione di simmetria, costituita da
fase 1: una rotazione di α° intorno all'asse, seguita da
fase 2: una inversione rispetto al centro dell'oggetto.

L'asse si simboleggia ponendo il trattino – sul simbolo
dell'asse (qui per ragioni tipografiche il segno - precede il simbolo,
ma non si legge né equivale a *meno*!).



Asse di rotoinversione
di ordine 2: $n = \bar{2}$



Asse di roto-inversione con $n = \bar{1}$

L'operazione si vede bene in proiezione sferica: si parte da A, si ruota di 360° intorno all'asse, si ritorna in A, si prende il centro-simmetrico di A che è B. Se A era destro, B è sinistro. Questa operazione equivale al centro di simmetria che si rappresenta pertanto con $\bar{1}$

Ecco gli assi di rotoinversione di ordine - 2, -3, - 4
in proiezione sferica e stereografica.

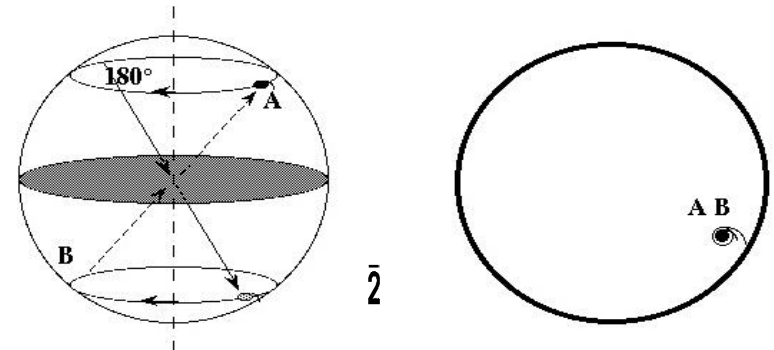
Si notino le equivalenze:

-1 $\equiv$ centro di inversione i; **-2** $\equiv$ m;

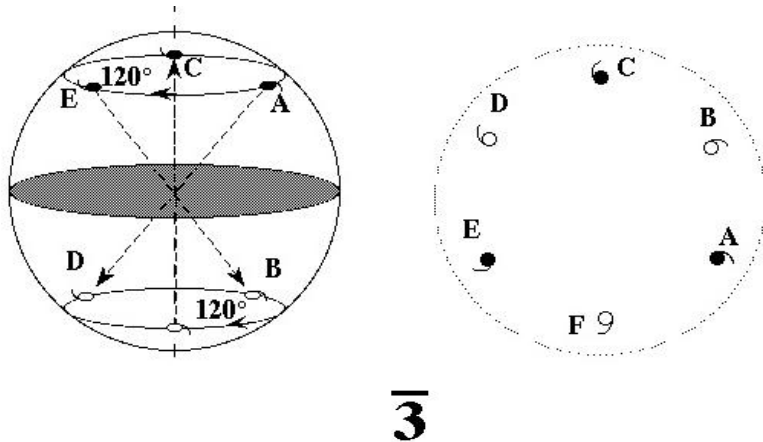
-3 $\equiv$ 3 + centro i; **-6** $\equiv$ 3 + m

L'asse **-6** non è rappresentato.

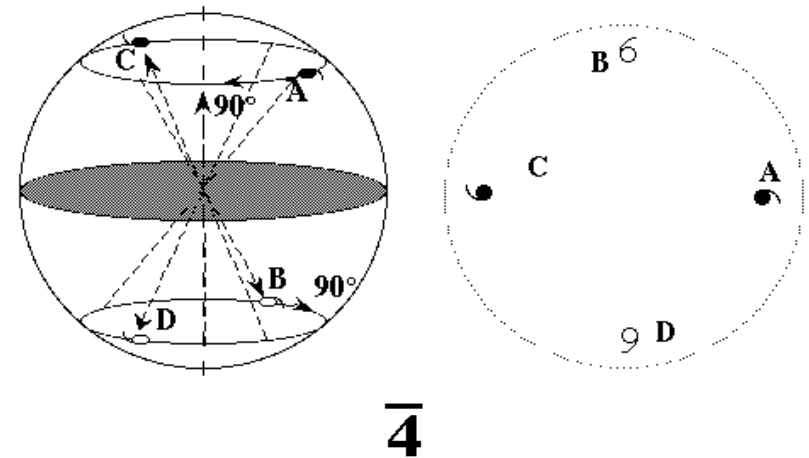
NB. L'asse **-4** non ha equivalenti: è
“originale”



equivale a un piano **m** ortogonale all'asse 2



equivale a una trigira più un centro di simmetria



è originale: non è riconducibile ad altri
elementi di simmetria

La simmetria ha sempre svolto un ruolo molto importante nelle espressioni artistiche di ogni civiltà. In certe culture è rigorosamente rispettata, cioè la ripetizione è assoluta, in altre è spesso volutamente rotta (simmetria = fissità, monotonia).



Mandala Taima Tibet

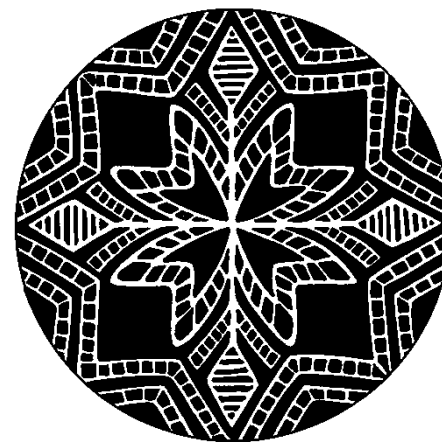
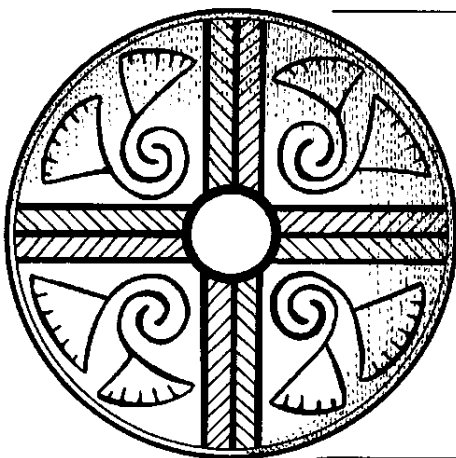
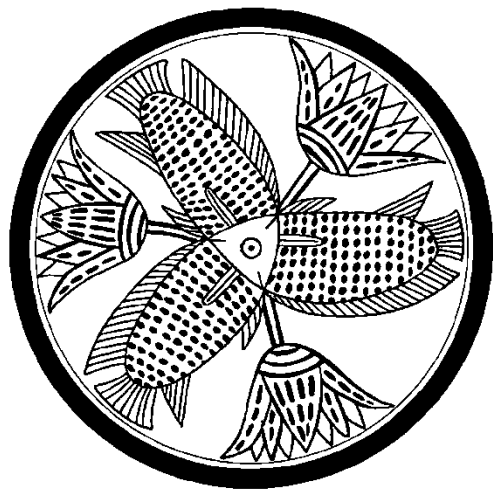
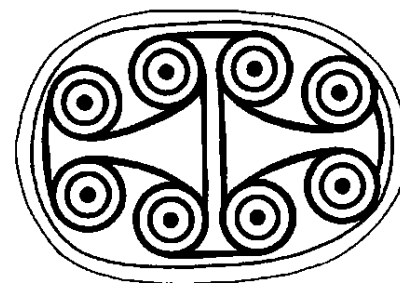
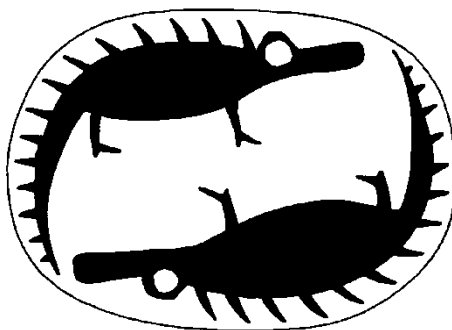
Rigorosamente simmetrica rispetto
a un piano **m** verticale



Piero della Francesca, Madonna del Parto

Simmetria **m** volutamente rotta

Quali simmetrie rivelano questi motivi decorativi dell'Egitto faraonico?



La simmetria è presente anche in ambito vegetale e animale.
Ecco alcuni esempi:



$$n = 3$$



$$n = 4$$

Oltre gli assi di rotazione, ci possono essere anche piani **m** di riflessione, in numero pari all'ordine dell'asse.

La rotazione di ordine 5 è assente nei cristalli, ma è ben presente tra i vegetali!
Ed anche rotazioni con $n > 6$.



$n = 5$



$n = 6$



$n = 7$

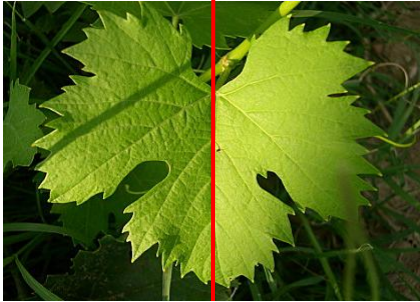


$n = 8$



$n = 10$

Oppure c'è solo un piano m



Nei rami le foglie appaiono disposte in modo ordinato lungo lo stelo – è la fillotassi. Qui, ad es., secondo una digira

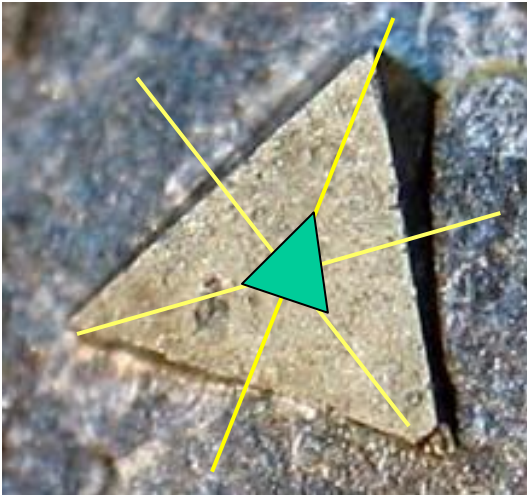


Anche nell'uomo, più in generale nel mondo animale, e già nei fossili è presente la simmetria:



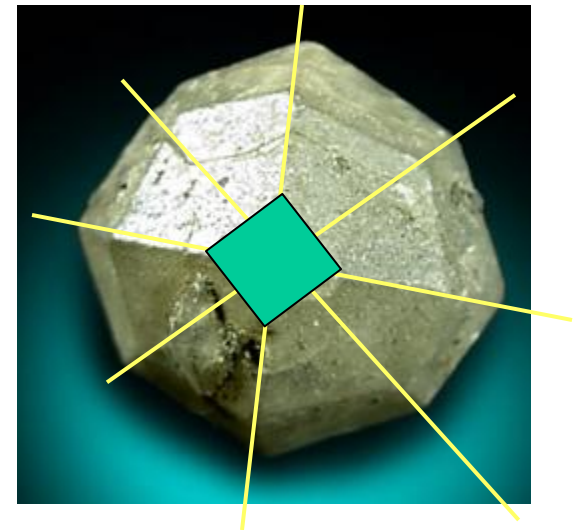
4. Classi cristalline e sistemi cristallini

A questi importanti concetti di base si arriva partendo dalla constatazione che in un cristallo possono essere presenti più elementi di simmetria.



La faccia triangolare di questo cristallo presenta tre piani di simmetria **m** che si intersecano secondo una trigira ($n = 3$)

In questo cristallo 4 piani di simmetria **m** si incrociano secondo una tetragira ($n = 4$)



Si pone il problema:

Quante sono le combinazioni possibili degli elementi di simmetria che si possono trovare in un cristallo ?

Riassumendo, gli elementi di simmetria possibili sono:

gli assi di rotazione di ordine 1, 2, 3, 4, 6;

il piano di riflessione σ ;

gli assi di roto-inversione di ordine $2, 3, 4, 6$

Nel 1830 **Hessel** dimostrò che

le combinazioni possibili di tutti questi elementi sono solamente **32**.

Le 32 combinazioni sono dette

CLASSI CRISTALLINE

Importanza del risultato: queste classi riassumono tutte le simmetrie macroscopiche possibili dei cristalli – inorganici e organici, naturali e artificiali.

(L'insieme delle operazioni di simmetria di una classe costituisce gruppo in senso matematico, ma lasciamo questo aspetto e la trattazione ai matematici ...)

Come si simboleggiano le 32 classi cristalline?

Secondo la notazione abbreviata di Hermann-Mauguin:

Per gli **assi** si usano i numeri dell'ordine dell'asse: **1, 2, 3, 4, 6; -1, -3, -4, -6**

Per i **piani** si usa la lettera **m**

Se un asse è ortogonale a un piano: $2/m$, $4/m$

Se il piano passa per l'asse: $3m$, $4m$

Se un piano è ortogonale ad un altro piano: mm

Se un asse è ortogonale ad un altro asse: 32

N.B. In questa notazione indicano solo gli elementi di simmetria essenziali per definire la simmetria. Si omettono quelli derivati. Ad es.

mmm vuol dire tre piani m ortogonali tra loro – si omettono le tre digire che ne risultano

422 una tetragira ortogonale a due digire – in realtà ci sono due altre digire derivate

-42m un asse di roto-inversione di ordine 4 ortogonale a una digira, e per l'asse -4 passa un piano m – in realtà ci sono un altro piano m e un'altra digira.

-3m per l'asse di roto-inversione 3 passa un piano m – in realtà ci sono altre due piani m e tre digire ortogonali all'asse -3.

6/mmm all'esagira sono ortogonali tre piani m – in realtà ci sono altri tre piani m e sei digire ortogonali all'esagira.

Le 32 classi cristalline
in base al tipo di croce assiale α, β, γ
e di rapporto parametrico $a:b:c$ della faccia fondamentale,
si possono raccogliere in 7 raggruppamenti detti

SISTEMI CRISTALLINI

La scelta della croce assiale e del rapporto parametrico è condizionata dagli elementi di simmetria - il che dimostra l'importanza preminente della simmetria

Criterio generale:

Gli assi di rotazione, se presenti, sono scelti come assi cristallografici.

In assenza di assi, si assumono come assi le normali ai piani m di riflessione.

Si noti che assi di rotazione e normali ai piani m sono spigoli possibili del cristallo.

In assenza di assi e piani, si prendono come assi tre spigoli del cristallo.

Criteri particolari:

Quando c'è un asse di ordine > 2 , cioè una trigira, una tetragira o una esagira, questa viene assunta come asse z verticale.

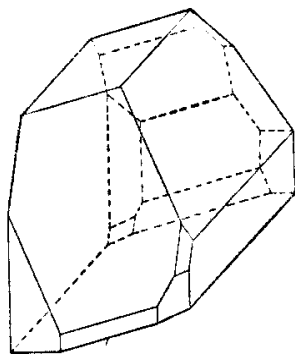
Gli altri assi giacciono nel piano perpendicolare a z .

Breve rassegna dei 7 sistemi

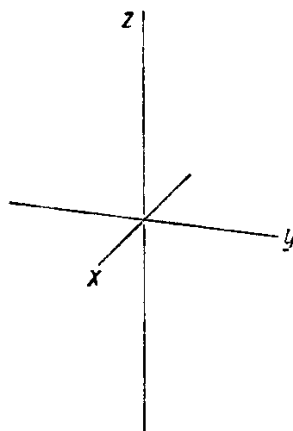
I cristalli della classe **1** e **-1** per lo loro **simmetria** si possono riferire allo stesso tipo di croce assiale $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ e di rapporto della faccia fondamentale **a : b : c**.

Si possono scegliere come assi tre spigoli qualunque del cristallo, purché tutt'e tre non complanari.

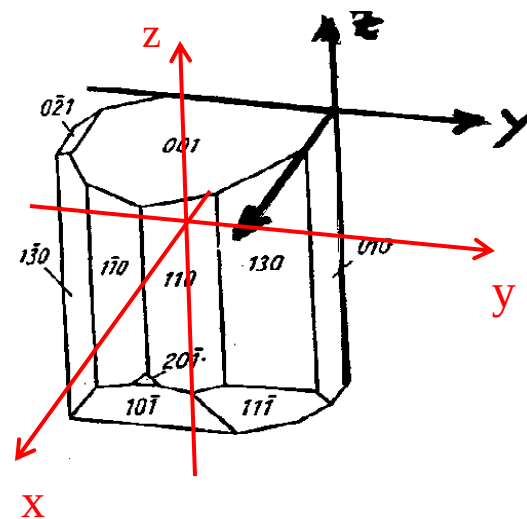
Queste due classi costituiscono il **SISTEMA TRICLINO**: i tre assi sono tutti inclinati l'uno rispetto all'altro.



Classe 1
CaSO4 \cdot 0.5H2O



Croce assiale



Classe -1
Albite

Importantissimi minerali appartenenti alla classe -1 sono albite NaAlSi3O8 e anortite CaAl2Si2O8, componenti essenziali di molte rocce.

La presenza dell'asse **n = 2** e/o del piano **m** delle classi **2, m, 2/m** impone una scelta diversa della croce assiale, che deve essere :

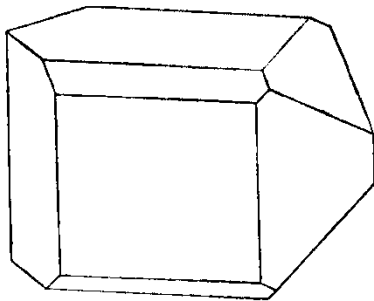
$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$$

mentre il rapporto parametrico rimane del tipo **a : b : c**

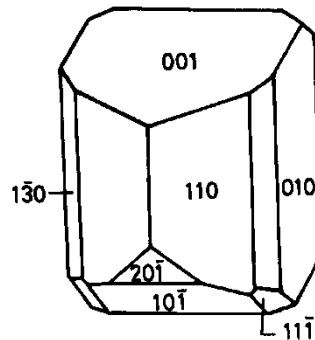
Le tre classi **2, m, 2/m** costituiscono

il **SISTEMA MONOCLINO** – un solo asse è inclinato

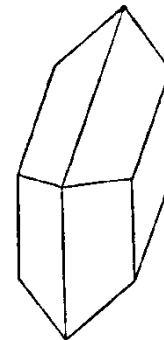
La digira viene assunta come asse y (convenzione)



Classe 2
Acido tartarico



Ortoclasio KAlSi_3O_8



Classe 2/m



Gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Per i cristalli delle classi **mm**, **222**, **mmm** è opportuno scegliere una croce assiale ortogonale:

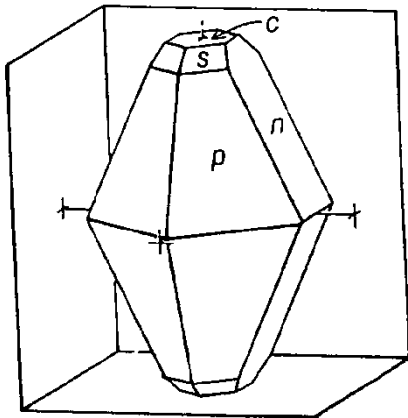
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

mentre rimane valido il rapporto **a : b : c**

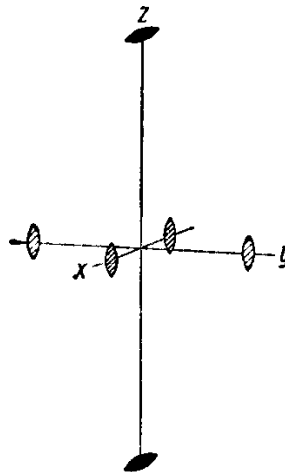
→ **SISTEMA ORTOROMBICO**

Le digire delle classi 222, mmm sono prese come assi.

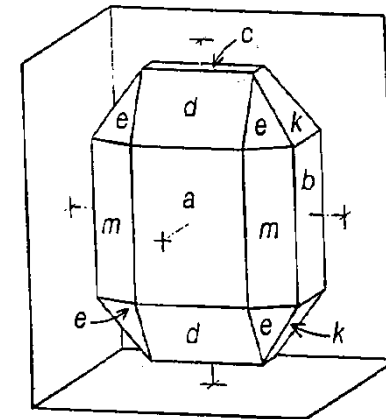
Nella classe mm i due piani m ortogonali generano alla loro intersezione una digira – che è presa come asse z. Le normali ai due piani m sono prese come assi x, y.



Solfo, S



Classe mmm



Olivina, MgSiO_4

Per i cristalli delle **7 classi** che hanno tutti **una tetragira**

– semplice (**$n=4$**) o di rotoinversione (**$n= -4$**) :

4, 4m, 4/m, 4/mmm, 42, -4, -42m

la croce assiale deve essere ortogonale

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

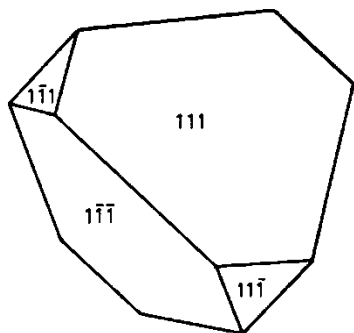
Inoltre deve essere **$a : a : c$**

questo è il **→ SISTEMA TETRAGONALE**

La tetragira viene assunta come asse verticale z.

Le eventuali digire come assi x, y.

Il rapporto parametrico della faccia fondamentale diventa $a : a$ per la presenza della tetragira.



Classe -42m
Calcopirite CuFeS_2



Classe 4/mmm
Zircione, ZrSiO_4

I cristalli delle 5 classi che hanno **una trigira** ($n = 3, n = -3$)

3, 3m, 32, 3, -3m

e delle 7 classi che hanno **una esagira** ($n = 6, n = -6$)

6, 6m, 6/m, 6/mmm, 62, -6, -62m

richiedono una croce assiale del tipo

$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

e come faccia fondamentale **$a : a : c$**

I cristalli delle classi con **la trigira** costituiscono il

SISTEMA TRIGONALE

quelli delle classi con **l'esagira** il

SISTEMA ESAGONALE

Trigira ed esagira sono assunti come asse z verticale.

Gli assi x e y sono contenuti nel piano ortogonale a z.

Però...

Apatite, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, esagonale



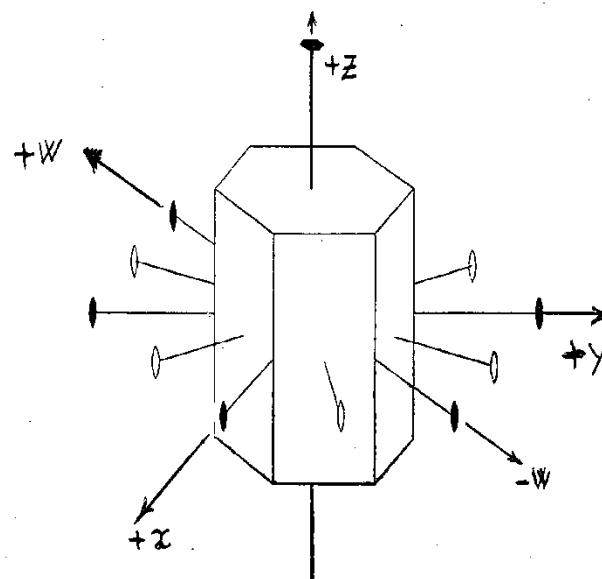
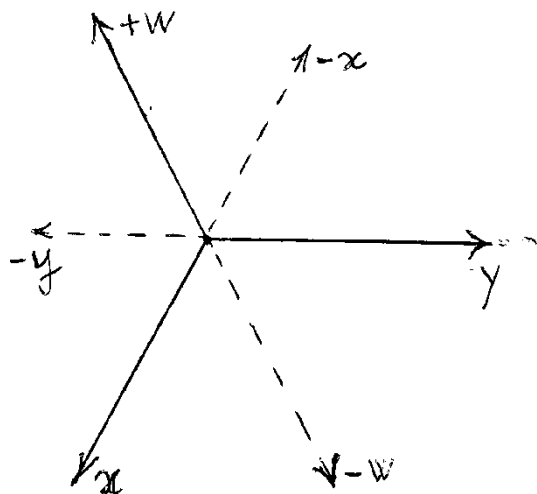
Quarzo α , SiO_2 ,
trigonale



Per i sistemi trigonale ed esagonale → **croce assiale a 4 assi !**

Per i cristalli dei sistemi trigonale ed esagonale è opportuno introdurre **un quarto asse w** nel piano xy. In questo modo facce della stessa forma hanno gli stessi indici (in valore assoluto).

Ci saranno quindi 4 indici (**h k -i l**), **i** riferendosi all'asse **w**.



Si può dimostrare che

$$\mathbf{h + k + i = 0} \quad \text{cioè} \quad \mathbf{i = - (h + k)}$$

Ci sono infine **5 classi**, tutte caratterizzate dalla presenza di **4 trigire** (corrispondenti alle diagonali del cubo, che è una forma comune a tutte le 5 classi).

Le 5 classi costituiscono il

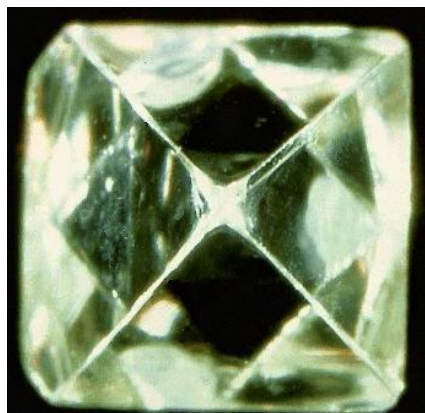
SISTEMA CUBICO

con costanti cristallografiche

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad a : a : a$$

che valgono per tutte le sostanze cubiche.

N.B. La simboleggiatura delle classi è diversa dalle precedenti (il simbolo 3 delle trigire è sempre al secondo posto). Ecco le 5 classi: **23 432 -43m m3 m3m**



Fluorite CaF_2 - classe $m\bar{3}m$

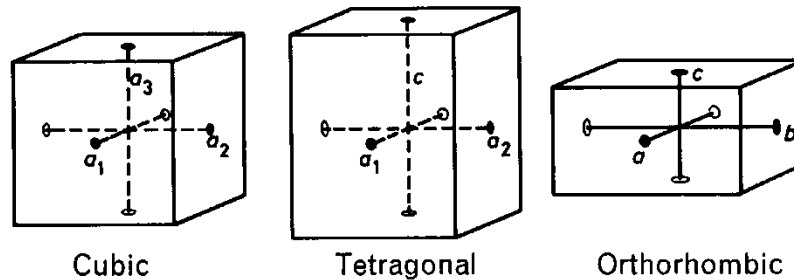
Cristallo ottaedrico,
simbolo : $\{111\}$

Cristalli cubici ,
simbolo: $\{100\}$

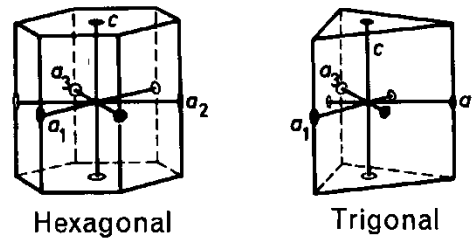


Ecco in sintesi i **7 sistemi cristallini** con i rispettivi assi cristallografici:

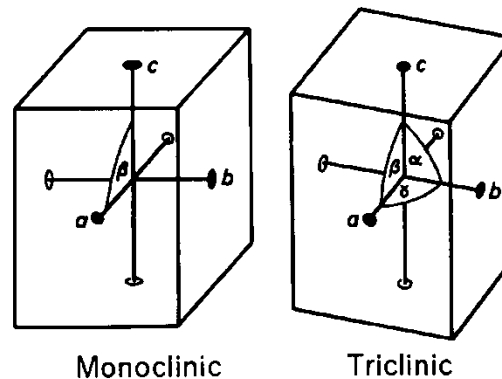
Tre assi ortogonali



Quattro assi



Tre assi inclinati

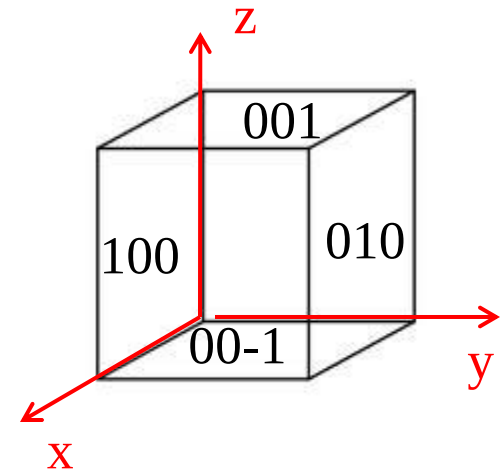


E' importante riconoscere il sistema cristallino di appartenenza di un cristallo perché questo significa **saper scegliere la croce assiale e il rapporto a:b:c** della faccia fondamentale, in modo da descrivere in modo razionale e semplice la morfologia cristallina.

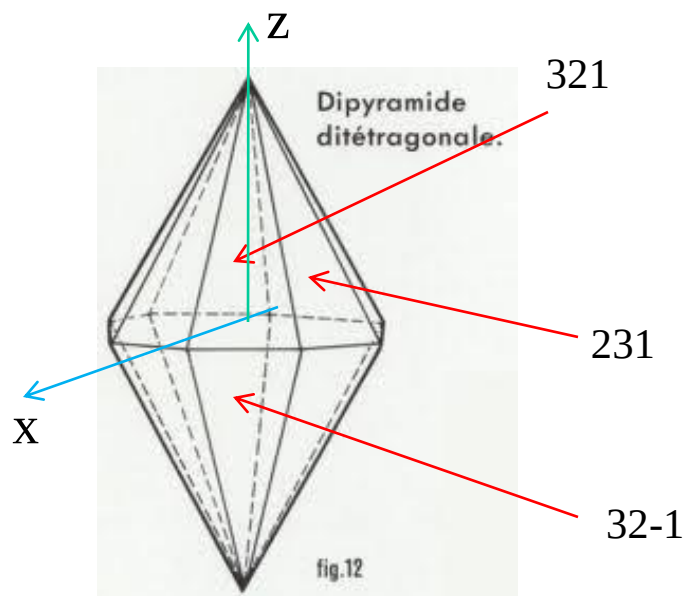
Con questa scelta, infatti, tutte le facce equivalenti di una forma sono rappresentate dagli stessi numeri h,k,l. — a parte il segno e le possibili permutazioni dovute alla simmetria.

Un esempio

Sapendo che il **cubo** appartiene alla classe $m\bar{3}m$ del sistema cubico, tutte le facce del cubo sono rappresentabili con tre numeri 100, uguali in valore assoluto: (100), (010), (001), (-100), (0-10), (-001), tutti inclusi nel simbolo $\{100\}$, che è il simbolo della forma.



Altri esempi:



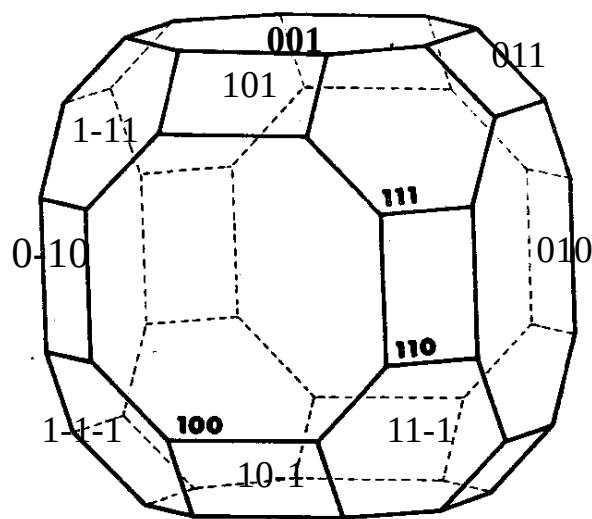
Queste 16 facce sono tutte equivalenti perché legate dagli elementi di simmetria della classe 4/mmm del sistema tetragonale.

Esse si possono rappresentare tutte con il simbolo $\{hkl\}$,
ad es. $\{321\}$: (321), (231), (32-1), (23-1),

Le 26 facce di questo cristallo, classe $m\bar{3}m$, sono rappresentabili mediante i simboli di tre facce (100), (110), (111).

I simboli delle altre facce, a queste equivalenti, si ricavano da ciascuna delle tre facce indicate, tenendo conto degli elementi di simmetria presenti nel cristallo.

Es.: $\{111\}$: (111), (1-11), (-111), (-1-11), (11-1), (1-1-1), (-11-1), (-1-1-1)



Alcune definizioni

- **Zona:** insieme di facce parallele allo stesso spigolo (o direzione) - questo è detto **asse di zona**
- **Facce tautozonali:** facce appartenenti alla stessa zona
- **Forma cristallina:** insieme delle facce che coesistono per la presenza di determinati elementi di simmetria. Simbolo $\{hkl\}$.
Es. il cubo $\{100\}$. Data la faccia (100) del cubo, ne esistono altre cinque equivalenti per un totale di sei, e sono: (010), (001), (-100), (0-10), (00-1), che formano appunto il cubo. Esse costituiscono la forma $\{100\}$.
- **Forma generale:** è la forma cristallina propria di ciascuna classe che corrisponde al simbolo $\{hkl\}$.
Es. piramide per la classe 4; esacisottaedro per la classe $m\bar{3}m$.
Tutte le altre sono dette **forme speciali**. Es. Cubo.

Nome di alcune forme

Forme aperte

Pedione: una sola faccia

Pinacoide: due facce parallele legate dalla digira, o dal piano m, o dal centro di inversione

Doma (= tetto): due facce inclinate legate dal piano m

Sfenoide (= cuneo): due facce inclinate legate dalla digira

Prisma: forma aperta di facce parallele alla stessa direzione

Forme chiuse

Bisfenoide: quattro facce triangolari legate da tre digire perpendicolari

Piramide: facce triangolari convergenti in un punto

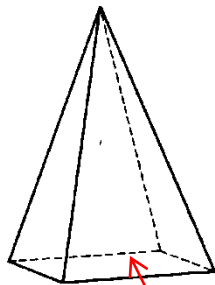
Bipiramide: due piramidi speculari

Trapezoedro: facce aventi forma di trapezio

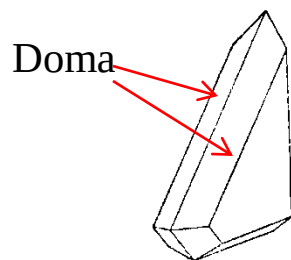
Scalenoedro: facce triangolari (scaleni)

Romboedro: sei facce quadrangolari

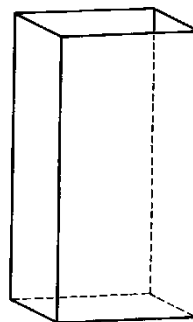
Alcune forme



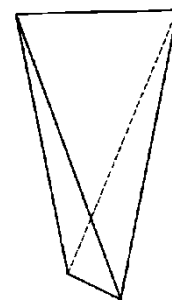
Piramide + un pedione



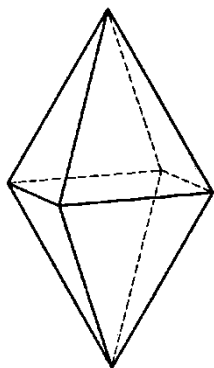
Doma



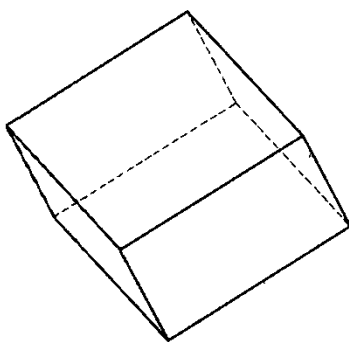
Prisma + un pinacoide



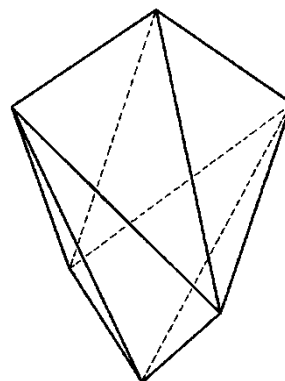
Bisfenoide



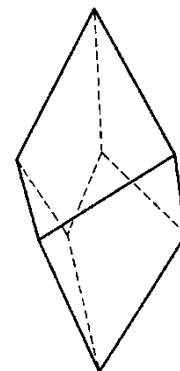
Bipiramide



Romboedro

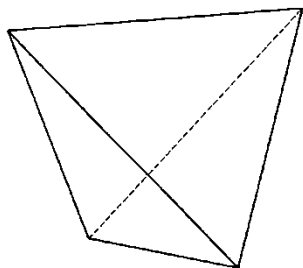


Scalenoedro

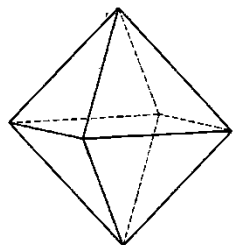


Trapezoedro

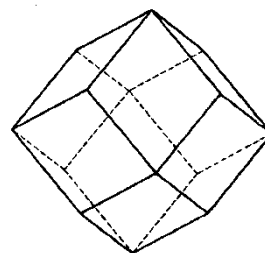
Alcune forme del sistema cubico



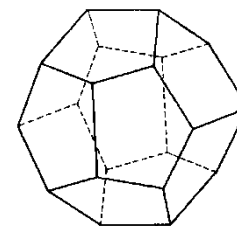
Tetraedro



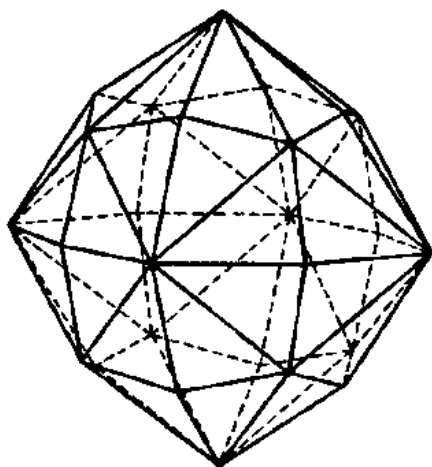
Ottaedro



Rombododecaedro



Pentagonododecaedro

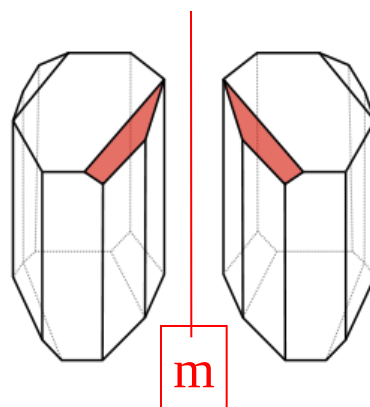


Esacisottaedro - è la forma generale - che è anche la più ricca di facce (48) - della classe più ricca di elementi di simmetria ($m\bar{3}m$).

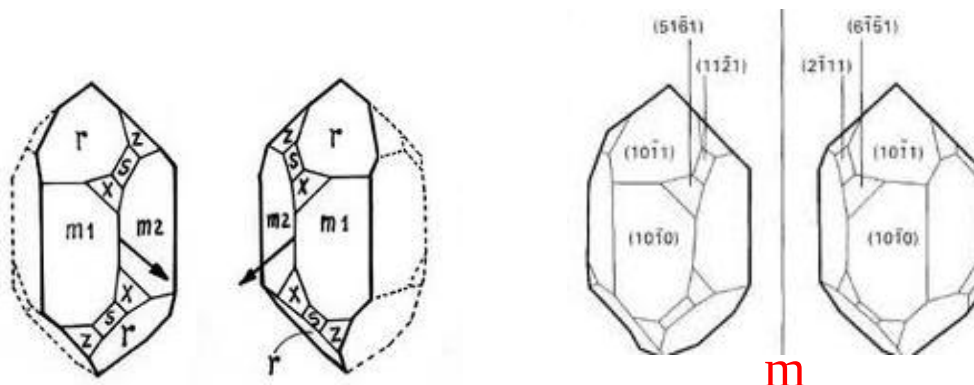
Grazie a questi elementi e alla scelta delle costanti cristallografiche ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a:a:a$), le 48 facce si possono rappresentare tutte con gli stessi valori di h,k,l : $\{hkl\}$

5. Enantiomorfismo

E' il fenomeno che possono presentare i cristalli delle classi 1, 2, 222, 3, 32, 4, 42, 6, 62, 23 – classi tutte prive del centro di simmetria –: una sostanza che appartenga a una di queste classi può, cristallizzando, dare cristalli destri e cristalli sinistri, immagini speculari l'una dell'altra. Fenomeno scoperto da Pasteur (1848) studiando la cristallizzazione dell'acido tartarico. Ecco i due enantiomeri:



Tra i minerali, caso classico è il quarzo: c'è un quarzo levogiro e uno destrogiro.



Nel caso dei minerali e dei prodotti sintetici preparati in laboratorio, le due forme, destra e sinistra, compaiono in egual rapporto. Ad es. il quarzo.

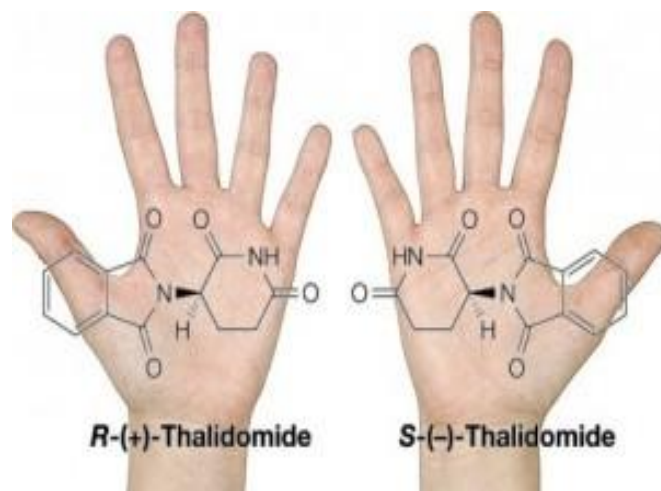
Nel caso degli enantiomeri presenti negli organismi viventi, c'è preferenza per una delle due forme : ad es. gli aminoacidi delle proteine sono tutti levogiri.

I due enantiomeri differiscono solo per la specularità della morfologia e per la proprietà di ruotare il piano della luce polarizzata rettilineamente che li attraversa: uno lo ruota a destra, l'altro a sinistra.

La composizione, e tutte le altre proprietà fisiche e chimiche sono uguali - tranne quelle farmacologiche nel caso di composti biochimici.

Es. il talidomide (la forma +) è teratogeno, il suo enantiomero (la forma -) è un sedativo antinausea.

Ma questo si può convertire nel primo *in vivo*. Ecco i due enantiomeri, e la formula chimica:

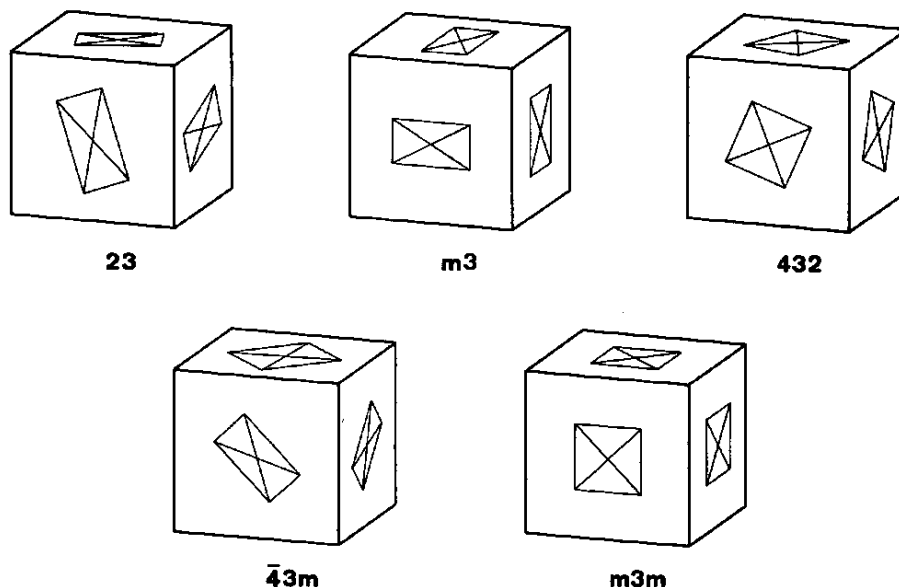


6. Determinazione della simmetria

La simmetria di una sostanza cristallina si può ricavare o dall'esame dell'aspetto esterno dei cristalli - se questo si è sviluppato idealmente, cosa piuttosto rara - o dalle misure goniometriche, riportate in proiezione stereografica: in questa si individuano gli elementi di simmetria e di qui si risale alla classe cristallina. Questo procedimento può essere errato perché ci dà la simmetria geometrica: questa può essere maggiore di quella cristallografica. Occorre quindi esaminare la simmetria di tutte le proprietà fisiche della sostanza cristallina.

Se ad es. una sostanza cristallizza in cubi, e non abbiamo altre forme cristalline a disposizione, rimane l'incertezza della classe: infatti il cubo è una forma comune a tutte le 5 classi del sistema cubico. Il goniometro non ci dice nulla circa le proprietà delle facce di una forma. Allora bisogna ricorrere a metodi di studio chimici o fisici.

Così, ad es., mediante l'azione di un solvente opportuno su ciascuna faccia del cubo si ottengono figure di attacco diverse (dette di corrosione) che rivelano la simmetria di ciascuna faccia e quindi, dalla disposizione delle figure di corrosione si può risalire alla classe cristallina.



Le figure di corrosione sono un metodo chimico, ma ci sono anche proprietà fisiche cui si può ricorrere per la determinazione della simmetria cristallografica. Un brevissimo cenno:

Studio delle proprietà ottiche – consente il riconoscimento del sistema cristallino e anche della classe se c'è attività ottica (questa si *può* manifestare in cristalli con solo assi di rotazione. Sono le classi enantiomorfe, e sono undici: 1, 2, 222, 3, 32, 4, 42, 6, 62, 23, 43).

Ricerca della piezoelettricità e della piroelettricità – *possibilità* di comparsa di elettricità di segno opposto su parti opposte del cristallo sottoposto a pressione meccanica o riscaldamento, ma solo se il cristallo è privo del centro di inversione (le classi privi del centro sono 21: oltre le 11 precedenti, anche m, mm, 3m, 4mm, -42m, 6mm, -6m2, -43m).

Esame con i raggi X (lauediagrammi) – facendo incidere i raggi X sulla faccia di un cristallo, gli effetti di diffrazione (cioè le macchie che compaiono sulla lastra fotografica) rivelano gli elementi di simmetria perpendicolari alla faccia. C'è una limitazione: i cristalli quando diffrangono i raggi X si comportano come se avessero tutti il centro di simmetria.

La relazione tra simmetria delle proprietà fisiche e simmetria cristallografica è regolata dal **principio di Neumann**: ogni elemento di simmetria cristallografica deve essere elemento di simmetria anche per tutte le proprietà fisiche.

Non vale l'inverso. Ad es., nel salgemma la luce si propaga con la stessa velocità in tutte le direzioni. Questa proprietà si può rappresentare con una sfera di raggio uguale alla velocità della luce. Ora, la sfera ha infiniti piani m e infiniti assi di qualunque ordine, cioè ha simmetria infinita. Questa è sicuramente compatibile con la simmetria cristallografica $m\bar{3}m$ propria del salgemma.

7. Le associazioni dei cristalli

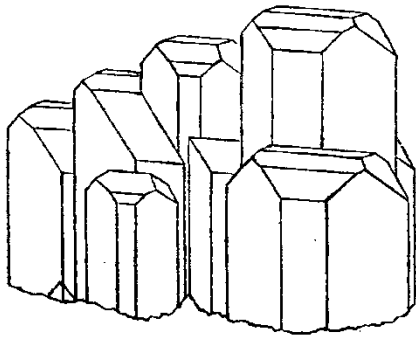
I cristalli possono trovarsi **isolati** o **associati** ad altri individui della stessa fase.

Le **associazioni** possono essere **irregolari**, se gli individui cristallini hanno una distribuzione casuale,
o **regolari**, quando presentano una qualche relazione geometrica.

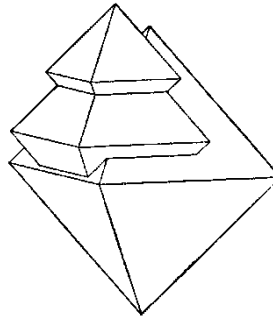
Fanno parte di questo raggruppamento
le **associazioni parallele**, in cui gli individui sono disposti parallelamente a una direzione;
i **geminati**, in cui gli individui sono diversamente orientati, ma legati tra loro da una relazione cristallografica ben precisa, definibile in termini semplici mediante una **legge di geminazione**.

Associazioni regolari di cristalli

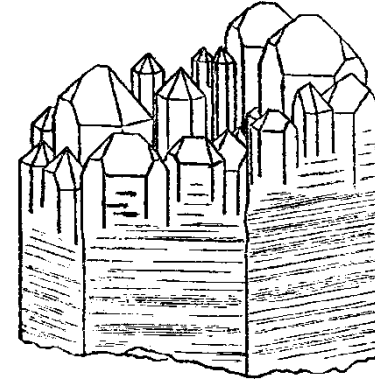
1. Associazioni parallele – alcuni esempi



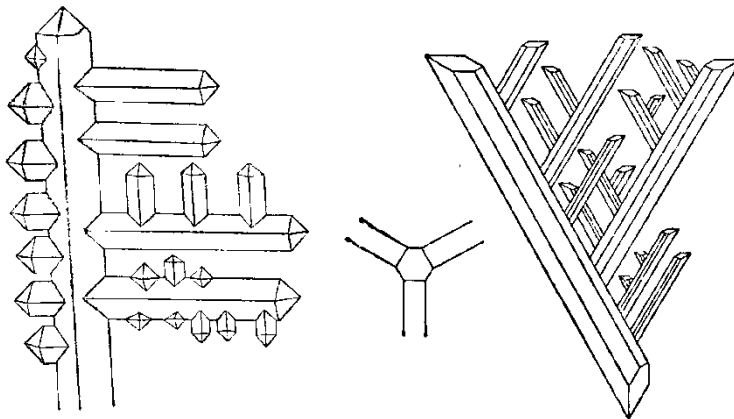
Baritina



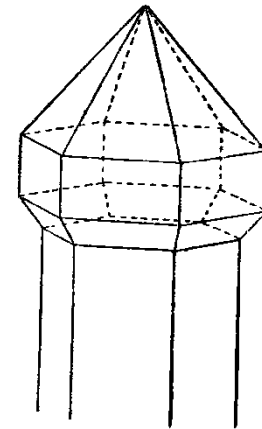
Ottaedri di allume



Cristalli di quarzo concresciuti
su un grosso cristallo



Dendriti di rame nativo

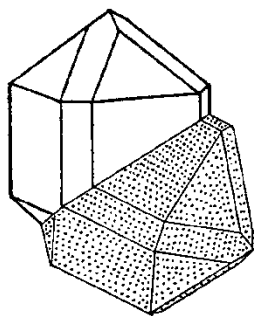


Quarzo a scettro

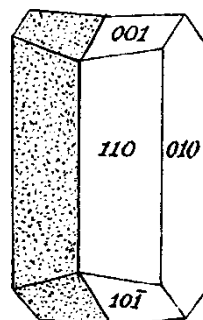
2. Geminati - sono associazioni regolari di due o più cristalli della stessa specie. In genere sono riconoscibili per gli angoli rientranti. E' un fenomeno comune.

Possono essere di **compenetrazione** o di **contatto** (lungo una superficie).

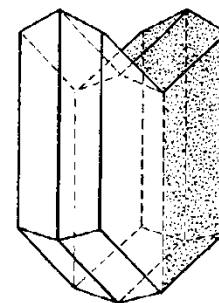
Es. geminati di contatto:



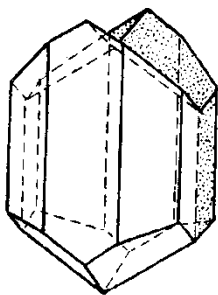
Geminato (101) di cassiterite, SnO_2
"a becco di stagno"



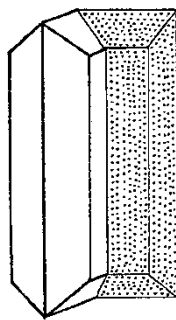
Geminato di albite



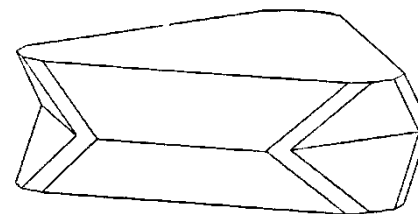
Geminato (100) di gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "a coda di rondine"



Geminato (100) di augite

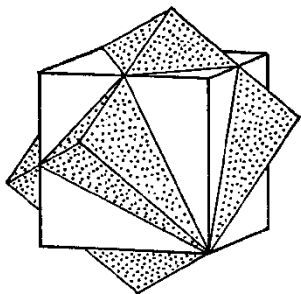


Geminato di aragonite,
 CaCO_3

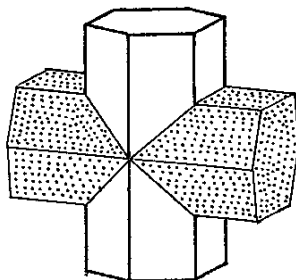


Geminato di ossido di cromo, Cr_2O_3

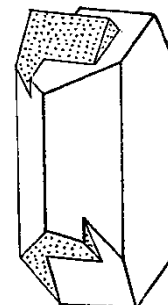
Geminati di compenetrazione:



Fluorite



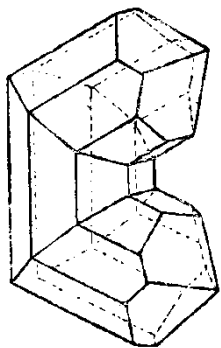
Staurolite



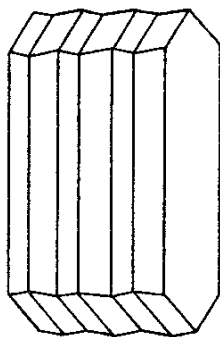
Ortoclasio



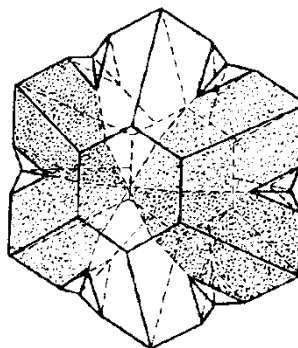
Ci sono anche **poligeminati** – formati cioè da più individui



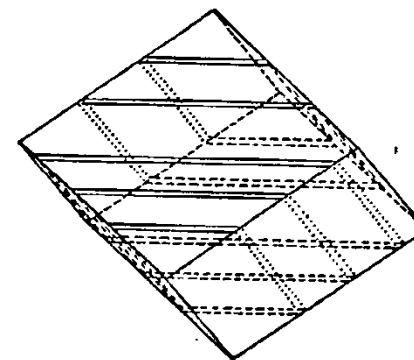
Trigeminato
di cassiterite



Poligeminato
di albite



Trigeminato
di crisoberillo



Geminato polisintetico
di calcite

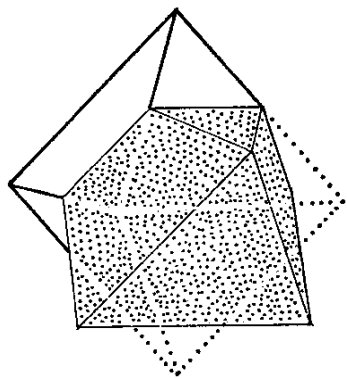
Leggi di geminazione

1. Legge del piano. I due (o più) individui cristallini possono essere messi in relazione da un piano di riflessione, che è **piano di simmetria del geminato**.

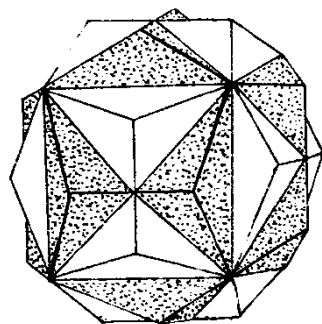
N.B. L'eventuale piano di riflessione del cristallo singolo **non può** essere piano di geminazione !

La legge di geminazione si esprime dando il simbolo del piano di riflessione, che corrisponde in genere a un simbolo semplice.

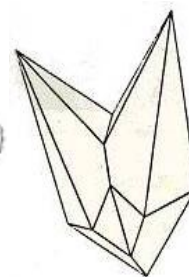
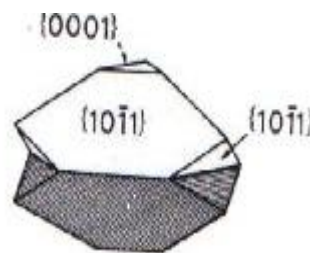
Per lo spinello è (111), per il geminato della pirite detto “a croce di ferro” il piano è (110),
per la calcite sono (0001) e (022-1)



Spinello



Pirite



Calcite



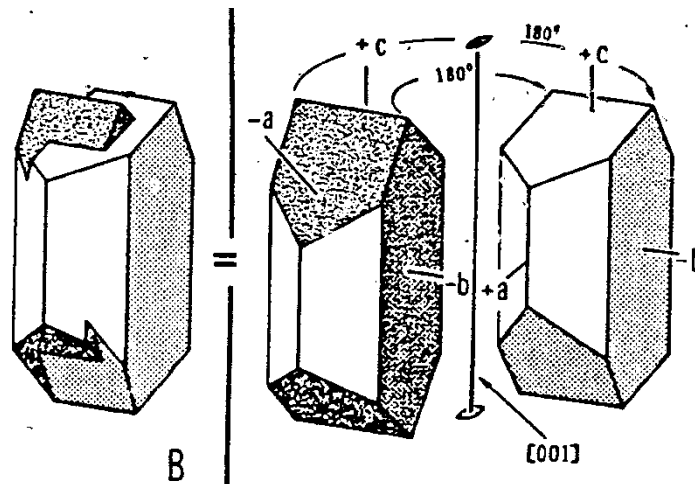
2. Legge dell'asse. I due individui cristallini sono messi in relazione da un asse di rotazione, che in genere è **una digira**: è l'asse di rotazione del **geminato**.

NB. Gli eventuali assi di rotazione di ordine pari del cristallo singolo **non possono** essere assi di geminazione! Lo può essere invece la trigira.

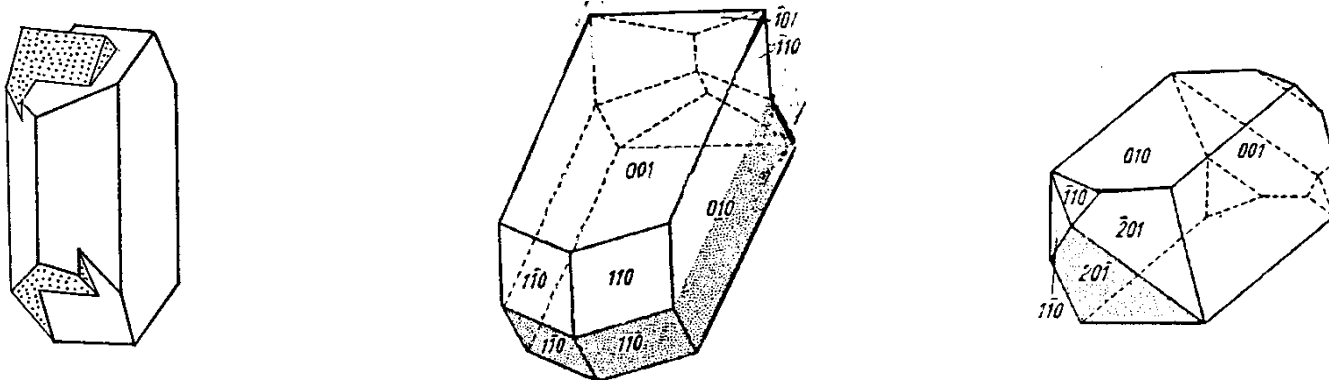
Classico esempio è il geminato di ortoclasio, KAlSi_3O_8 , detto di **Carlsbad**.

L'asse di rotazione del geminato è l'**asse z** del cristallo singolo, cioè **[001]**.

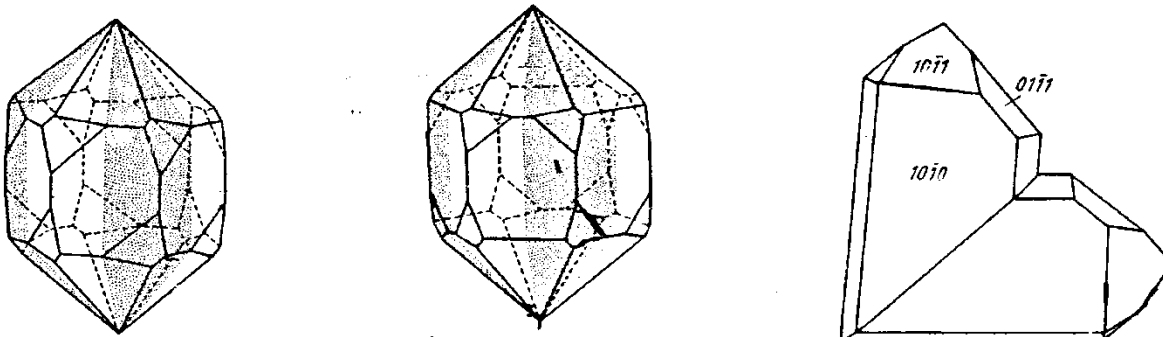
Si immagini di ruotare un individuo di 180° intorno all'asse z, e quindi di compenetrare questo secondo individuo con il primo. Ecco il geminato!



Una stessa fase cristallina può presentare **più leggi di geminazione**. Esempi:



Geminati dell'**ortoclasio** secondo le leggi (da sinistra) di:
Carlsbad [001], Manebach (001), Baveno (021)



Geminati del **quarzo α** secondo le leggi (da sinistra):
del Delfinato [0001], del Brasile (11-20), del Giappone (11-22)

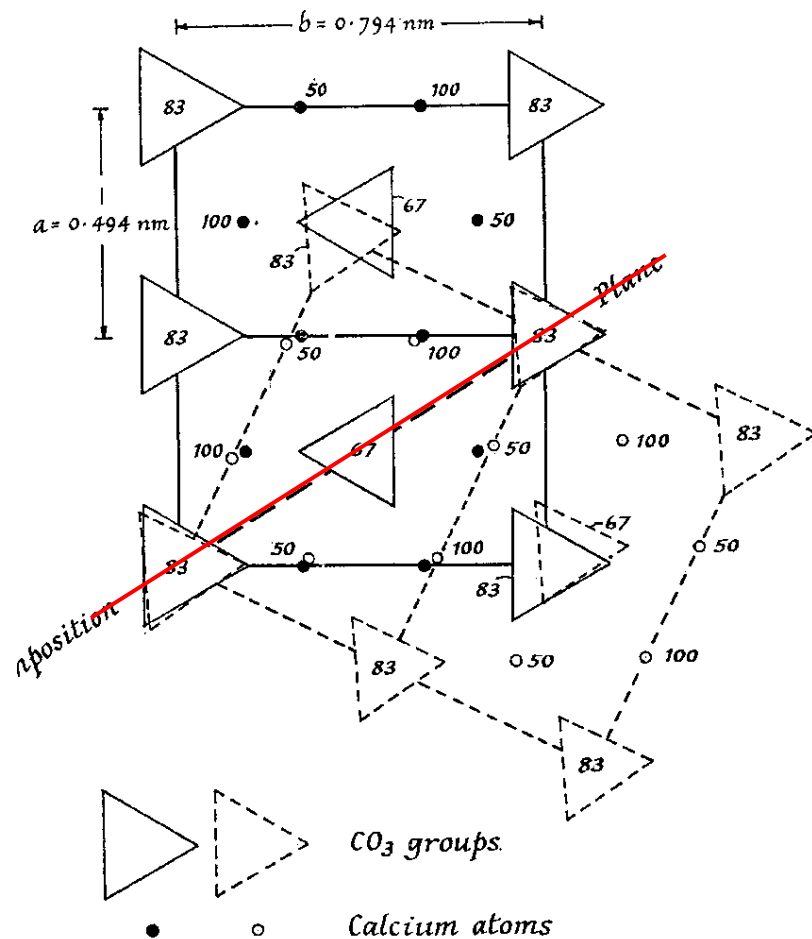
Genesi dei geminati

i) Per crescita

I geminati prendono spesso origine durante la crescita in ambiente sovra-saturo: sulla faccia (che sarà poi il piano di geminazione o di contatto) le unità di crescita non si depositano nei siti cristallografici previsti dalla struttura, ma sono ruotati in modo da dare origine allo sviluppo in un'altra direzione.

Si forma così un secondo individuo.

Con riferimento all'**aragonite**, classe mmm, la rotazione di 180° di un gruppo CO_3 e il leggero spostamento di un altro e degli ioni Ca^{2+} sono all'origine del geminato (110).



Proiezione della struttura dell'aragonite sul piano 001.

I triangoli $\rightarrow$ gruppi CO_3 ,

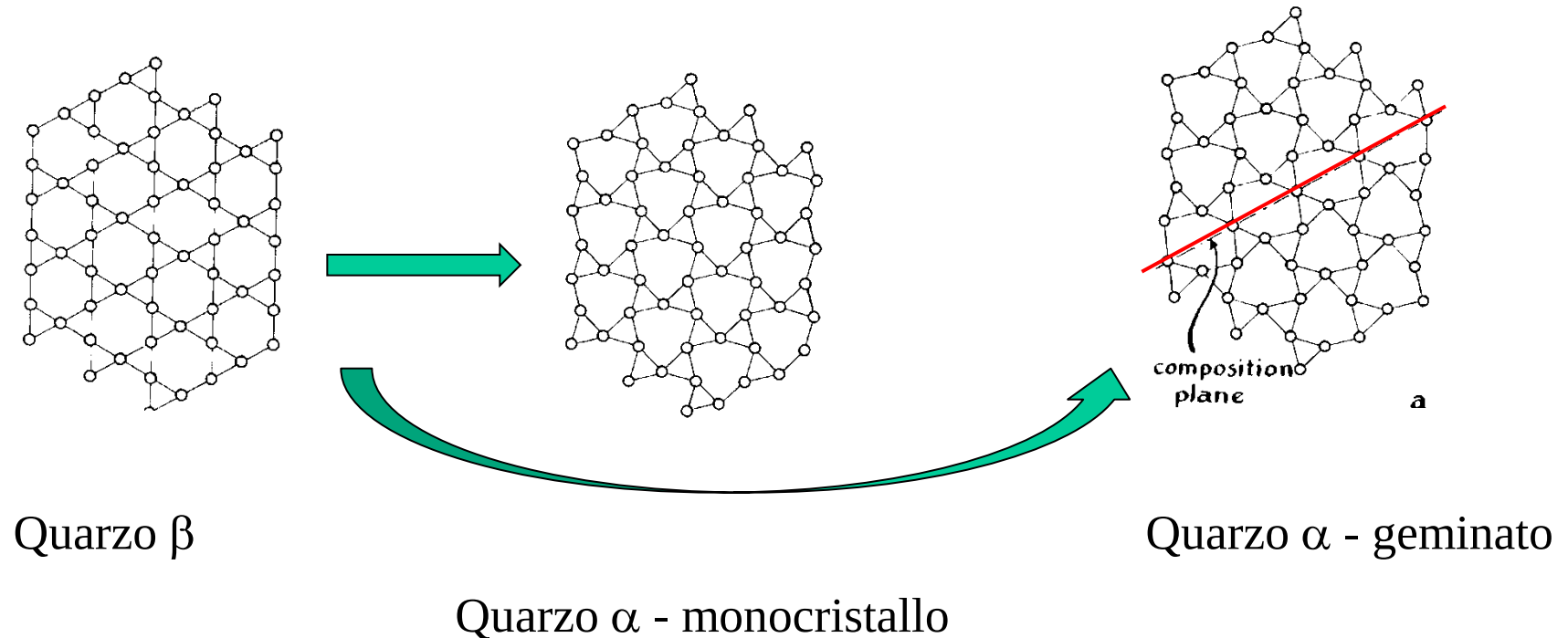
i cerchi pieni e vuoti $\rightarrow$ ioni Ca^{2+}

Linea rossa: piano di contatto e di geminazione

ii) Per trasformazione polimorfica

Quando una fase di alta temperatura viene portata al di sotto della temperatura di trasformazione, la fase che si forma può essere geminata.

Classico esempio è il **quarzo β** , esagonale, che a 575 °C si trasforma in quarzo α , trigonale. Anziché un unico cristallo (monocristallo), si può originare un geminato per rotazione di 180° intorno all'asse z di parte della struttura (legge del Brasile [0001]).

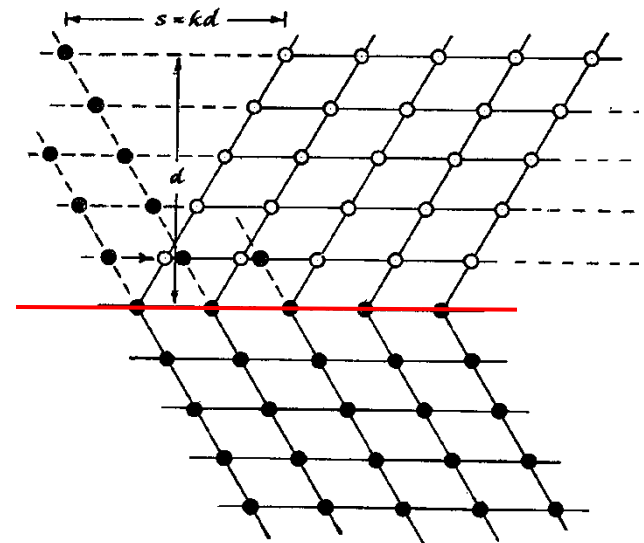
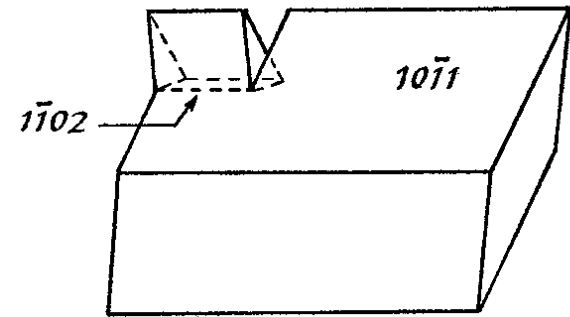


iii) Per deformazione meccanica

L'applicazione di una forza di taglio a un cristallo può causare lo spostamento di una parte della struttura. Questa si può trovare rispetto all'altra in rapporto di geminazione.

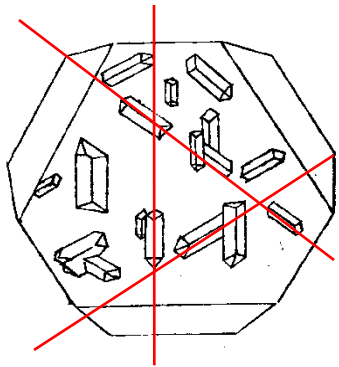
Se si fa pressione con la lama di un coltello su un romboedro di sfaldatura di calcite, la parte dislocata risulta geminata rispetto alla restante secondo il piano (1-102).

Struttura della parte dislocata (cerchietti vuoti) rispetto a quella originaria (cerchietti neri).
Linea rossa: piano di contatto e di geminazione dei due individui.

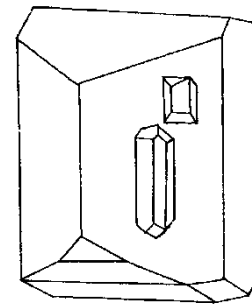


3. Epitassia

È una associazione regolare tra cristalli di specie diverse, risultato della crescita orientata di un individuo su un altro che funziona da substrato. E' un fenomeno abbastanza frequente tra i minerali. L'interessante è che, nonostante la differenza di composizione chimica, di struttura e simmetria, c'è una relazione cristallografica tra gli individui a contatto. Esempi:



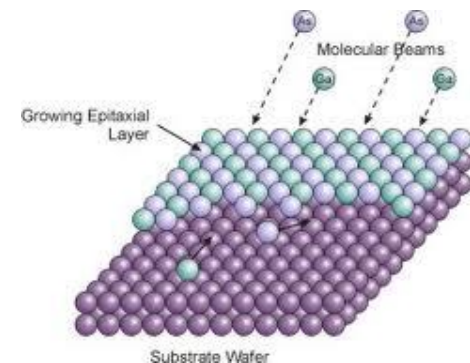
Rutilo, SnO_2 , tetragonale, su ematite, Fe_2O_3 , trigonale. I cristallini di rutilo giacciono con le faccette (100) sulla faccia (0001) dell'ematite, dove sono allungati secondo direzioni a 120° , in accordo con la presenza della trigira.



Albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, triclina, su ortoclasio, KAlSi_3O_8 , monoclinico.

I due cristallini di albite sono disposti sulla (110) dell'ortoclasio in modo che gli assi z sono paralleli.

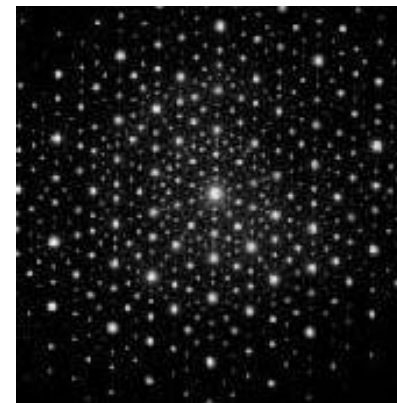
Il fenomeno dell'epitassia, che sembrava avere importanza limitata alla mineralogia, si è rivelato cruciale nell'industria dei semiconduttori per la preparazione dei *wafers* a più strati, usati per la fabbricazione dei circuiti integrati. I *wafers* sono fette molto sottili di un materiale semiconduttore, ad es. il Si, su cui sono depositati in modo controllato altri strati di materiale con diversa proprietà elettronica. Questi dispositivi sono usati in applicazioni varie, come fibre ottiche, satelliti, sistemi radar, cellulari, display.



Su un *wafer* che funziona da substrato sono depositati atomi di gallio e arsenico per formare un secondo strato di GaAs, su cui può essere depositato un altro.

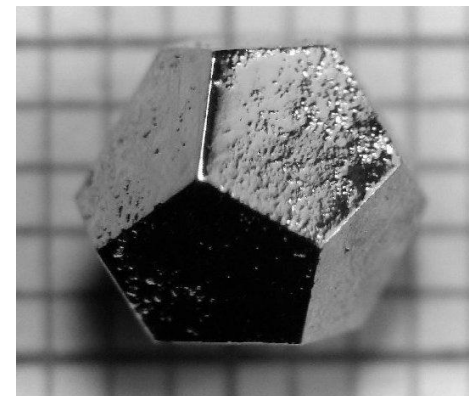
8. I quasi-cristalli

Nel 1982 è capitata una scoperta che ha scombussolato la comunità dei cristallografi: facendo uno spettro di diffrazione elettronica di una lega di Al_6Mn uno studioso israeliano, Dan Shechtman, scoprì che nello spettro di diffrazione le macchie erano disposte in modo da rivelare una simmetria di ordine 5, del tipo di questa (in realtà è 10, multipla di 5):



Questi effetti furono confermati su altre leghe e da altri ricercatori. La cosa era importantissima, perché voleva dire che lo stato cristallino può non avere la periodicità quale era fino ad allora unanimemente accettata come condizione essenziale per lo stato cristallino. Si accese un lungo e accanito dibattito: non mancarono tra gli oppositori eminenti scienziati, tra cui Pauling. Si riuscì anche a far crescere leghe stabili, che da un punto di vista morfologico presentavano la simmetria proibita.

Le prove a favore di un ordine aperiodico erano diventate così schiaccianti, che si introdusse per questi composti il termine di **quasi-cristalli**, si dovette rivedere la definizione di cristallo, e a Shechtman nel 2011 fu assegnato il premio Nobel per la sua scoperta.



Un pentagonododecaedro regolare di una lega di Ho-Mg-Zn preparato nel 1999.

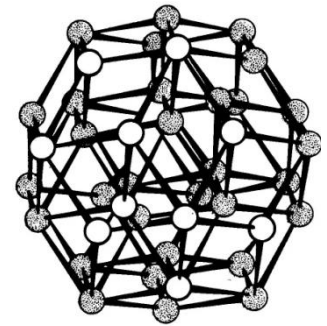
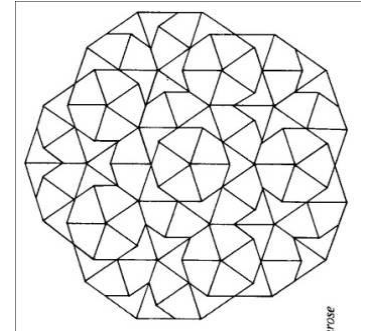
A completamento di queste ricerche, nel 2009 è stato trovato in un meteorite di Khatyrka (Russia) il primo campione naturale di quasi-cristallo – tra gli scopritori un italiano, Luca Bindi. Al nuovo minerale, di composizione $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$, che presenta simmetria icosaedrica, è stato dato il nome di icosahedrite.

C'è da notare che ben prima di queste scoperte i matematici si erano divertiti a inventare strutture non periodiche, ma regolari. Ecco una costruzione nel piano di Penrose (1974), cui si aggiunse nel 1982 una icosaedrica tridimensionale di Mackay. (Ma già nel 1453, a Ispahan, era stata realizzata una pavimentazione non periodica.)

Fu questa una svolta paradigmatica nella cristallografia, che ha dato origine a nuovi esperimenti e ricerche teoriche, aprendo nuove linee di sviluppo anche di carattere applicativo.

Tutti i settori della fisica sono coinvolti, perché il carattere atipico di queste strutture ha una grossa incidenza sulle proprietà fisiche: pur essendo leghe metalliche, hanno grande resistenza termica ed elettrica (sono isolanti !), hanno elevata durezza e resistenza alla corrosione e all'attrito, il che conferisce loro eccellenti qualità tribologiche.

Infine hanno portato a una nuova definizione di cristallo.



Definizione di cristallo

Si definisce **cristallo** un qualunque materiale, periodico o non periodico, che dia uno spettro di diffrazione, costituito, secondo il metodo di indagine usato, da macchie o picchi di Bragg .

C'è infine un'altra categoria di cristalli :

I CRISTALLI LIQUIDI

che hanno acquisito una grande importanza tecnologica (schermi, display, ecc.). Sono sostanze organiche che formano due tipi di liquidi: uno sovente torbido di più bassa temperatura, un altro limpido e trasparente di più alta temperatura.

L'aspetto curioso e importante è che il primo liquido mantiene caratteristiche dello stato solido (ad esempio la birifrangenza), mentre il secondo è un liquido normale. Ecco la ragione del termine di “cristalli liquidi” dato a questa categoria di sostanze. Dal punto di vista morfologico assumono la forma del recipiente che li contiene, per cui non sono presi in considerazione in cristallografia morfologica, ma in cristallografia fisica per la loro struttura e le importanti proprietà fisiche.

Conclusioni

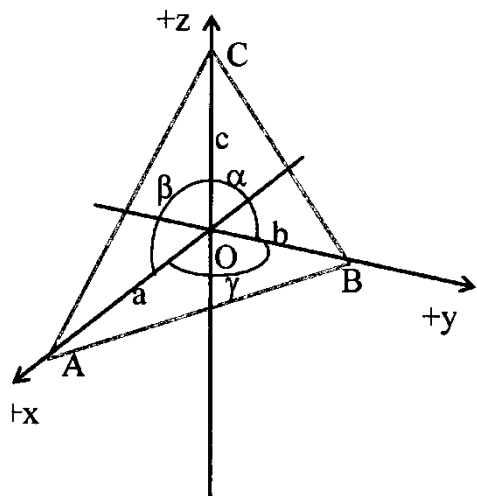
La cristallografia morfologica raggiunse il massimo sviluppo nel secolo XIX e agli inizi del XX. In questo periodo l'interesse dei mineralogisti era rivolto alla scoperta di nuove specie e alla ricerca e descrizione di tutte le forme cristalline di una stessa specie, e a farne un inventario della frequenza e distribuzione. I risultati di questa meticolosa, paziente indagine sono consegnati in 9 volumi di un'opera monumentale, splendida per le illustrazioni, l'*Atlas der Krystallformen*, a cura di V. Goldschmidt.

Nel contempo ricevevano forte impulso anche la cristallografia matematica e reticolare e quella fisica, con lo studio delle proprietà ottiche e meccaniche.

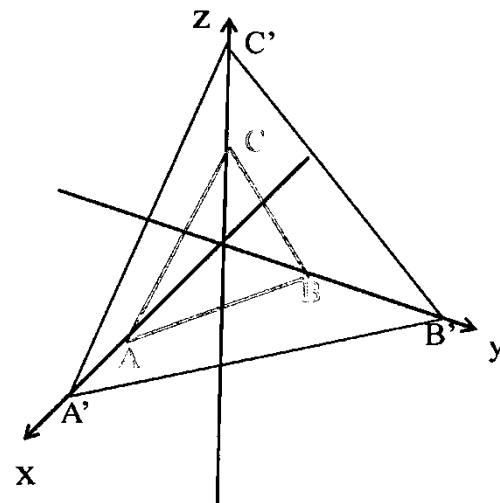
Rimaneva però sempre una grossa incognita: la struttura interna, aspirazione profonda vecchia di secoli e meta di tutte le ricerche. La via per arrivare alla soluzione di questo enigma fu aperta nel 1912 da Laue con una famosa esperienza sulla diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli. Si aprì così un campo di indagine, nuovo, affascinante e promettente, che portò all'abbandono della cristallografia morfologica in favore della nuova disciplina, la cristallografia strutturale, verso cui si diressero le energie e le risorse non solo dei mineralisti, ma anche di chimici e fisici, più in generale dei cristallografi.

Nel secondo dopoguerra si assiste però al rilancio della cristallografia morfologica con lo sviluppo dell'interesse, scientifico e applicativo, per la crescita dei cristalli. Numerose industrie (farmaceutica, chimica, zuckeriera, dei fertilizzanti, dei detergenti, ecc.) necessitano di cristalli di dimensioni e forma opportune, di cui occorre pertanto controllare la crescita. Inoltre industrie tecnologicamente avanzate (come quella elettronica) richiedono strutture cristalline opportunamente orientate.

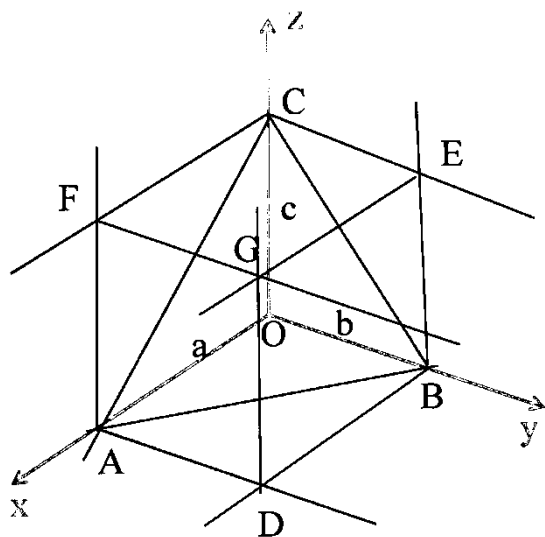
Per controllare la crescita dei cristalli al fine di ottenere forma e dimensioni desiderate, si richiede la conoscenza preventiva della struttura atomica superficiale delle varie facce, da cui dipende principalmente la velocità di crescita delle stesse. A questo dato si può arrivare, con metodi diversi, partendo dalla struttura cristallina. Si ha così una forma teorica di crescita che si confronta con quella osservata o sperimentale, che spesso ne differisce. Si valutano quindi i fattori responsabili della modificazione per poter arrivare alla forma ricercata. Cristallografia morfologica e cristallografia strutturale si integrano dunque a vicenda per la soluzione di nuovi problemi e per nuove applicazioni, e insieme alla cristallografia fisica e alla cristallografia chimica costituiscono un *corpus* di conoscenze e pratiche su cui si fondano scienza e tecnica di oggi con amplissime ricadute. Ed è un settore in continua evoluzione.



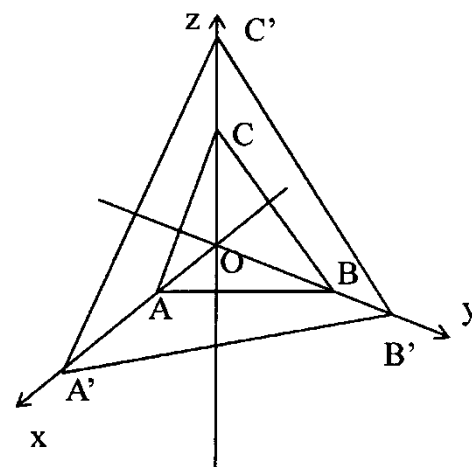
Diapo 27



Diapo 28



Diapo 31



Diapo 32