
APPUNTI DI CRISTALLOGRAFIA



Ordine e disordine, di M.C. Escher

Prof. Stefano MERLINO

APPUNTI DI CRISTALLOGRAFIA	1
PARTE 2: CRISTALLOGRAFIA GEOMETRICA	5
1. INTRODUZIONE	5
2. AGLI ALBORI DELLA CRISTALLOGRAFIA	7
3. STRUTTURE BIDIMENSIONALI.....	10
4. RETICOLI	11
5. ELEMENTI DI TEORIA DEI GRUPPI.....	12
5.1 Sottogruppi	14
6. GRUPPI DI SIMMETRIA IN DUE DIMENSIONI	14
6.1 Gruppi del punto bidimensionali.....	15
6.2 Reticoli bidimensionali	20
6.3 Gruppi del piano.....	21
6.4 Completamento della derivazione dei gruppi del piano	30
7. STRUTTURE TRIDIMENSIONALI.....	34
7.1. GRUPPI DEL PUNTO TRIDIMENSIONALI.....	34
7.2. Gruppi cristallografici del punto.....	41
7.3. I 14 reticoli bravaisiani	50
7.4. I gruppi spaziali.....	60
BIBLIOGRAFIA.....	82
Indice delle figure.....	84

PARTE 2:

CRISTALLOGRAFIA GEOMETRICA

1. INTRODUZIONE

Più volte, nelle lezioni svolte nella parte del corso dedicata alla termodinamica mineralogica, abbiamo sottolineato il fatto che la termodinamica ha il vantaggio notevole di potersi applicare ad un sistema indipendentemente dalle conoscenze sulla struttura del sistema, indipendentemente persino da qualsiasi ipotesi sulla struttura della materia. È vero d'altra parte che una conoscenza anche strutturale dei materiali costituenti il sistema fornisce una comprensione più approfondita delle reazioni che hanno luogo nel sistema, rendendo possibile una comprensione dei meccanismi attraverso i quali le reazioni si compiono. Di più: le relazioni termodinamiche sono ricavate nell'ipotesi che il sistema si assesti in uno stato di equilibrio; ci dicono quale parte, i reagenti o i prodotti, è stabile nelle condizioni date, ma *non ci danno informazioni sulle velocità* con cui l'equilibrio è stato raggiunto, cioè sull'aspetto cinetico delle reazioni. La persistenza del diamante, fase di alta pressione, alla pressione ambiente è un tipico esempio dell'importanza degli aspetti cinetici: informazioni su tali aspetti possono ottenersi mediante conoscenze strutturali.

Sono queste le ragioni per cui, accanto all'aspetto termodinamico, dovremo sviluppare l'aspetto cristallografico. Una trattazione cristallografica delle trasformazioni mineralogiche presuppone la conoscenza dell'assetto strutturale delle principali famiglie di minerali. È ovviamente possibile fornire direttamente tale conoscenza, ma è certo miglior cosa dare anche un'informazione sufficiente sulle metodologie teoriche e pratiche che si utilizzano per raggiungere tale conoscenza: apprezzeremo in tal modo anche i limiti di tali conoscenze e avremo utili indicazioni sugli studi complementari necessari.

Daremo perciò un quadro delle procedure e delle tecniche utilizzate per la determinazione delle strutture in generale e delle strutture dei minerali in particolare. La tecnica principale per la determinazione delle strutture minerali è basata sulla diffrazione dei raggi X. Le informazioni strutturali sono contenute nell'intensità dei singoli effetti di

diffrazione: $I_{hkl} = I_{hkl}(x_i, y_i, z_i, \dots)$. Il problema centrale della cristallografia strutturale è quello della ricostruzione della struttura a partire dall'intensità dei riflessi. Vedremo come sarà possibile aggirare lo scoglio e giungere alla conoscenza delle posizioni dei singoli ioni o atomi nella struttura.

Conoscere la struttura significa conoscere le coordinate x_i, y_i, z_i per gli n atomi contenuti nella cella elementare: in realtà il problema è semplificato dalla **presenza delle simmetrie** che caratterizzano la distribuzione degli atomi nel cristallo. La simmetria semplifica la determinazione della struttura come d'altra parte ne semplifica la descrizione: sarà infatti sufficiente definire la posizione degli atomi dell'unità asimmetrica per avere una conoscenza completa della struttura; tutti gli altri atomi sono ottenibili da quelli applicando le operazioni di simmetria del gruppo spaziale. Pertanto un prerequisito per un'accurata descrizione strutturale è il possedere i concetti fondamentali di cristallografia geometrica, cioè le nozioni riguardanti i vari raggruppamenti di elementi di simmetria: le classi cristalline o gruppi del punto cristallografici, i reticoli bravaisiani, i gruppi spaziali. Questi ultimi in particolare saranno ripresi in considerazione nel corso di queste lezioni, mentre considereremo come già solidamente acquisite le conoscenze relative alle classi cristalline ed ai reticoli bravaisiani.

Le coordinate posizionali dei vari atomi forniscono una conoscenza completa della struttura, ma un elenco di coordinate è assai poco descrittivo. Tutto lo sviluppo della **cristallochimica** ha proprio lo scopo di tradurre gli elenchi di coordinate in una serie di concetti e di modelli che possano essere utilizzati per l'interpretazione del comportamento e delle trasformazioni dei minerali.

Tali concetti e tali modelli sono stati elaborati sulla base delle conoscenze strutturali raccolte già negli anni venti e successivamente affinati nel corso degli anni successivi, anni in cui si è raccolto un numero imponente di dati strutturali. Tali concetti e modelli sono quelli di **raggio ionico, poliedro di coordinazione, strutture come connessione di poliedri di coordinazione**.

I campi che la cristallografia ci permetterà di investigare sono numerosi.

a) Potremo comprendere e spiegare la distribuzione degli elementi tra i diversi minerali, la sostituzione di un elemento ad un altro, l'arricchimento o l'impoverimento, nel contenuto di un certo elemento, di un minerale nel susseguirsi di eventi geologici: una

crystallizzazione magmatica, un processo di metamorfismo. Una larga parte dei processi geochimici ci appariranno governati da semplici leggi cristallografiche.

b) La cristallografia ci indicherà anche le modalità secondo le quali i poliedri di coordinazione si assemblano fra loro e come tali modi di assemblarsi possano variare al variare della temperatura e della pressione (polimorfismo) e potremo comprendere perché certe associazioni mineralogiche sono più stabili di altre a determinati valori di temperatura e pressione: i risultati ottenuti per questa via spiegano e confermano quelli ottenibili mediante la trattazione termodinamica, ma danno in più delle informazioni sulle velocità alle quali le trasformazioni si compiono.

c) La cristallografia inoltre permette di estrapolare le nostre conoscenze a campi in cui l'esperimento è difficile o impossibile, o almeno ancora impossibile; il campo delle alte temperature e delle alte e altissime pressioni, quelle tipiche del mantello terrestre. È possibile, con una intelligente applicazione dei principi cristallografici, prevedere quali strutture possano essere stabili all'interno del mantello terrestre. È possibile altresì prevedere le proprietà elastiche di questi materiali (**reologia**) e quindi la loro risposta alle onde sismiche. Ciò permette di comprovare la bontà delle ipotesi fatte, paragonando le velocità calcolate per le onde sismiche con quelle effettivamente misurate.

2. AGLI ALBORI DELLA CRISTALLOGRAFIA

La Cristallografia si è inizialmente sviluppata come studio della forma esterna dei cristalli quali

- corpi solidi omogenei
- anisotropi
- generalmente limitati da facce piane
- a composizione chimica definita
- a punto di fusione netto.

Una presentazione della **Cristallografia geometrica** (teoria della simmetria nei corpi cristallini) che voglia seguire l'effettivo sviluppo storico di tale disciplina è certo interessante, ma didatticamente meno efficace di un approccio basato sulla natura reticolare dei cristalli, natura reticolare che fu, tuttavia, accertata solo al termine di un lungo processo storico.

Seguiremo pertanto la via didatticamente più conveniente, assumendo la natura reticolare dei cristalli. Premetteremo, tuttavia, uno schematico e riassuntivo richiamo delle principali tappe dello sviluppo della Cristallografia, iniziando con le due ben note leggi.

Legge della costanza dell'angolo diedro ([Nicola Stenone, 1669](#)): in tutti i cristalli della stessa sostanza gli angoli tra facce corrispondenti hanno un valore costante.

Legge di razionalità degli indici ([René Just Haüy, 1784](#)): siano x, y, z tre spigoli reali o possibili in un cristallo e siano a, b, c le intercette tagliate su x, y, z da una faccia (faccia fondamentale) che incontri tutti tre gli assi ($a:b:c$ rapporto parametrico fondamentale). Ogni altra faccia taglierà intercette a', b', c' tali che $a/a' : b/b' : c/c' = h:k:l$, con h, k, l numeri interi e piccoli; h, k, l sono gli indici di Miller della faccia cui si riferiscono (Fig. 1).

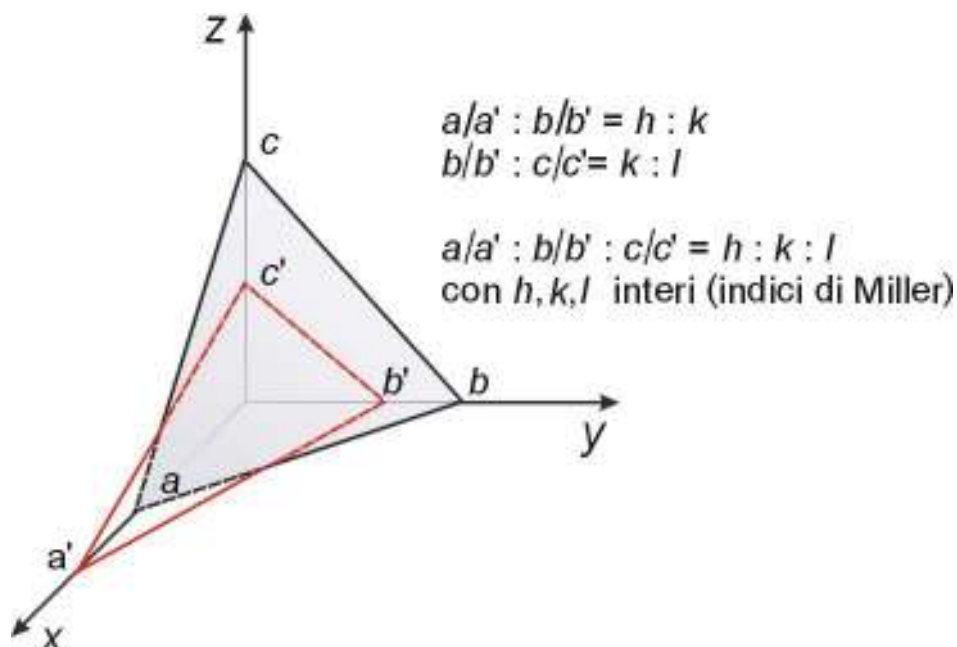


Fig. 1

La legge di Haüy è il punto di inizio della cristallografia moderna e la base sulla quale una convincente teoria della struttura interna dei cristalli venne avanzata dallo stesso Haüy. Haüy concepisce il cristallo come costruito mediante la giustapposizione di forme poliedriche fondamentali (*molecole integranti*: tetraedro, prisma triangolare e parallelepipedo). La varietà delle forme presentate dai cristalli veniva spiegata dalle *leggi del decremento*: ad esempio la Fig. 2 mostra come un dodecaedro con facce rombiche sia

costruito mediante il decremento successivo di una fila di ‘molecole’ su ciascuno spigolo delle lamelle successivamente aggiunte ad un nucleo cubico.



Fig. 2. Illustrazione (modificata da [Haüy, Traité de minéralogie, 1801](#)) di come il dodecaedro con facce rombiche sia costruito per progressivo decremento di una fila di ‘molecole’ su ciascuno spigolo delle lamelle successivamente disposte attorno ad un nucleo cubico.

L’osservazione dei cristalli dal punto di vista della morfologia esterna mostrò che la distribuzione delle facce (o meglio delle normali alle facce) presenta determinate regolarità. Solo un limitato numero di simmetrie furono riscontrate (32 classi di simmetria). Sarà uno dei nostri compiti quello di ricavare le 32 classi di simmetria. Ma per mostrare come la legge di razionalità degli indici vada al ‘cuore’ della natura dei cristalli, basta osservare che le 32 classi furono ottenute da [Hessel \(1830\)](#) quale risultato della sua ricerca volta a definire tutte le possibili associazioni di elementi di simmetria che rispettassero il principio di Haüy. Ciò è naturale conseguenza del fatto che la legge di Haüy è una espressione della natura reticolare dei cristalli (costruiti in base alla ripetizione periodica di un determinato gruppo di atomi), natura reticolare che limita il numero delle possibili simmetrie.

Il passo successivo nella costruzione della cristallografia geometrica furono le ricerche di [Bravais \(1848\)](#) sui modi di ripetizione traslazionale possibili: 14 reticoli bravaisiani.

Siamo passati, in questo breve *excursus* storico, dal cristallo quale oggetto macroscopico, caratterizzato dall’omogeneità, dall’anisotropia e generalmente limitato da facce piane (la cui disposizione si conforma ad una delle 32 classi di simmetria) al concetto di cristallo come oggetto caratterizzato da una struttura tridimensionale periodica.

Il problema che restava da affrontare alla fine del XIX secolo era quello di determinare tutti i raggruppamenti di simmetria possibili in tale struttura tridimensionale periodica. Il problema fu affrontato e risolto (1892-1894) da tre ricercatori, [Schönflies](#), un

matematico tedesco, [Fedorov](#), un cristallografo russo, e [Barlow](#), un commerciante inglese, i quali, indipendentemente e quasi contemporaneamente, determinarono i 230 gruppi spaziali.

Agli inizi del 1900 l'intero edificio della cristallografia geometrica era sostanzialmente costruito, pur senza avere alcuna prova diretta della natura reticolare dei cristalli. Tale prova venne fornita dalla classica esperienza di Laue, eseguita da [Friedrich e Knipping \(1912\)](#), che ottennero effetti di diffrazione dei raggi X utilizzando cristalli quali reticoli di diffrazione.

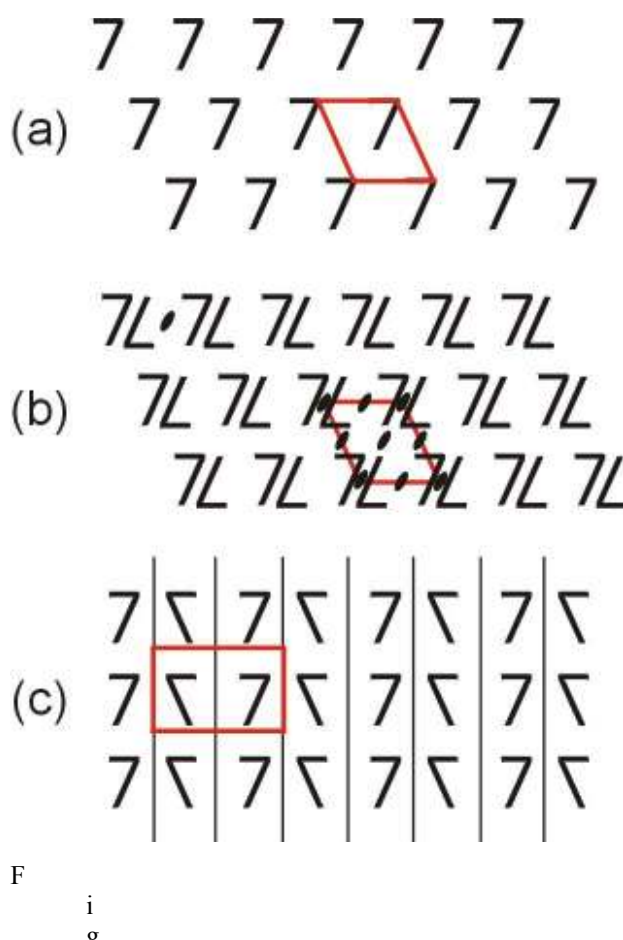
3. STRUTTURE BIDIMENSIONALI

Un cristallo è costituito dalla ripetizione tridimensionale periodica di un atomo o di un raggruppamento di atomi. Tratteremo dapprima l'analogo bidimensionale di un cristallo, cioè la ripetizione bidimensionale periodica di un qualsiasi motivo (es.: carte da parati, tessuti stampati). Nella Fig. 3 sono riportati tre esempi di strutture bidimensionali. L'oggetto

asimmetrico ripetuto nei tre casi è la cifra 7. Nei tre esempi sono rappresentati vari tipi di operazioni che riportano in sé una struttura bidimensionale periodica:

- la struttura I è riportata in sé da operazioni di traslazione;

- la struttura II è riportata in sé da operazioni di traslazione e da rotazioni di π radianti attorno a infiniti punti: una parte di essi sono indicati nella figura;



- la struttura III è riportata in sé da operazioni di traslazione e da riflessioni nelle infinite linee parallele, parte delle quali è riportata nella figura.

Le traslazioni e le rotazioni attorno a punti sono delle operazioni **proprie**: applicate ad un oggetto danno un oggetto **congruente**, cioè riconducibile all'oggetto di partenza mediante movimenti nel piano. Le riflessioni sono operazioni **improprie**: applicate ad un oggetto danno l'oggetto **enantiomorfo**, non riconducibile sul precedente mediante soli movimenti nel piano.

Indicheremo con **motivo** l'unità strutturale che, ripetuta dalle traslazioni, costruisce l'intera struttura: nel caso I il motivo è l'oggetto γ (che chiameremo in generale **unità asimmetrica**); nel caso II il motivo è dato dalla coppia $\gamma \perp$ ed è quindi ottenuto dall'unità asimmetrica mediante l'applicazione della rotazione di π radianti; nel III caso il motivo è $\gamma \nabla$ ed è ottenuto dall'unità asimmetrica mediante l'applicazione della riflessione in una linea.

4. RETICOLI

Le caratteristiche traslazionali delle strutture (per es. I, II e III in Fig. 3) sono rappresentate dall'insieme di punti ottenuto sostituendo ciascun motivo con un punto. Nella Fig. 4, è rappresentato il reticolo corrispondente alla struttura I. Un **reticolo** bidimensionale è definito univocamente dalla coppia di vettori non collineari **a** e **b**. Infatti si definisce reticolo bidimensionale semplice di punti, l'insieme dei punti estremità dei vettori

$$\mathbf{t} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} \tag{4.1}$$

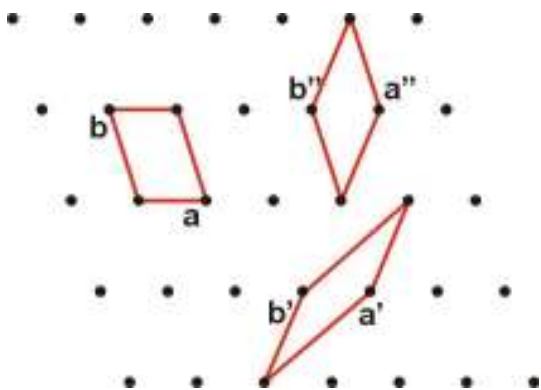


Fig. 4. Reticolo corrispondente alla struttura in Fig. 3(a).

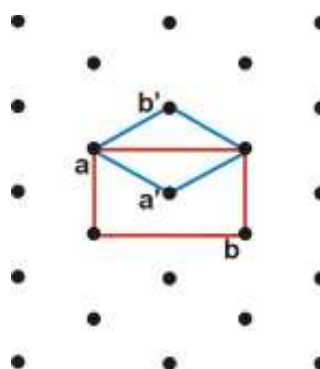


Fig. 5. Cella semplice (**a'**, **b'**) e cella doppia (**a**, **b**).

spiccati da un'origine O , con \mathbf{a} e \mathbf{b} non collineari e m ed n numeri interi positivi, negativi o nulli.

Si definisce **cella elementare** il parallelogramma costruito sulla coppia di vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} . Occorre precisare che i vettori \mathbf{a} e \mathbf{b} possono essere scelti in infiniti modi diversi: nella Fig. 4 sono indicate tre possibili scelte della coppia di vettori \mathbf{a} e \mathbf{b} ; per ciascuna scelta è possibile, mediante la (1), ricostruire il reticolo $R(I)$. Le tre celle corrispondenti alle tre possibili scelte della coppia di vettori base hanno la stessa area. Tali celle hanno punti reticolari solo ai vertici: sono definite **celle semplici**. E' talora conveniente scegliere vettori di riferimento \mathbf{a} , \mathbf{b} che individuano celle multiple, aventi punti reticolari non solo ai vertici ma anche all'interno della cella. Nel caso del reticolo illustrato nella Fig. 5 i vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} definiscono una **cella doppia**. La cella individuata dai vettori \mathbf{a}' , \mathbf{b}' è invece una cella semplice. E' opportuno osservare che l'area della cella costruita sui vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} è doppia di quella della cella costruita sui vettori \mathbf{a}' e \mathbf{b}' . La sua introduzione è giustificata dal fatto che essa indica immediatamente, con l'ortogonalità dei due vettori, la particolare simmetria del corrispondente reticolo.

Abbiamo visto in precedenza come la struttura I sia riportata in sé da operazioni di traslazione, mentre le strutture II e III sono riportate in sé da operazioni di rotazione propria e da riflessioni, rispettivamente: ciò si traduce nel dire che tali strutture, II e III, possiedono, oltre alla simmetria traslazionale, anche simmetria rotazionale (propria e impropria, rispettivamente). Lo studio delle proprietà di simmetria di oggetti finiti o infiniti (come le strutture in esame) è semplificato dalla introduzione di alcune nozioni di teoria dei gruppi: tale teoria ci fornisce la terminologia ed il quadro matematico per lo studio della simmetria.

5. ELEMENTI DI TEORIA DEI GRUPPI

Sia dato un insieme di elementi G ed una regola di composizione degli elementi. Se gli elementi sono numeri la regola di composizione può essere l'operazione di addizione oppure l'operazione di moltiplicazione. La composizione di due elementi viene generalmente indicata come moltiplicazione o prodotto, anche se spesso non ha nulla a che vedere con l'operazione di moltiplicazione di numeri: se A e B sono due elementi dell'insieme la loro composizione (prodotto) si indica $A \bullet B$ ovvero AB .

Tale insieme di elementi G forma gruppo rispetto alla regola di composizione data se:

- 1) il prodotto di due qualsiasi elementi dell'insieme è un elemento dell'insieme;
- 2) esiste nell'insieme l'elemento unità E , tale che $EA = AE = A$, dove A è un generico elemento dell'insieme;
- 3) per ogni elemento A dell'insieme esiste l'elemento inverso A^{-1} , tale che $AA^{-1} = A^{-1}A = E$;
- 4) vale la proprietà associativa: $(AB)C = A(BC)$.

Non vale generalmente la proprietà commutativa, cioè, in generale, $AB \neq BA$. Se vale la proprietà commutativa il gruppo si dice commutativo o abeliano.

Ad esempio: i numeri interi (positivi, negativi e nulli) formano gruppo rispetto all'operazione di addizione (0 è l'elemento unità); i numeri razionali formano gruppo rispetto all'operazione di moltiplicazione (1 è l'elemento unità).

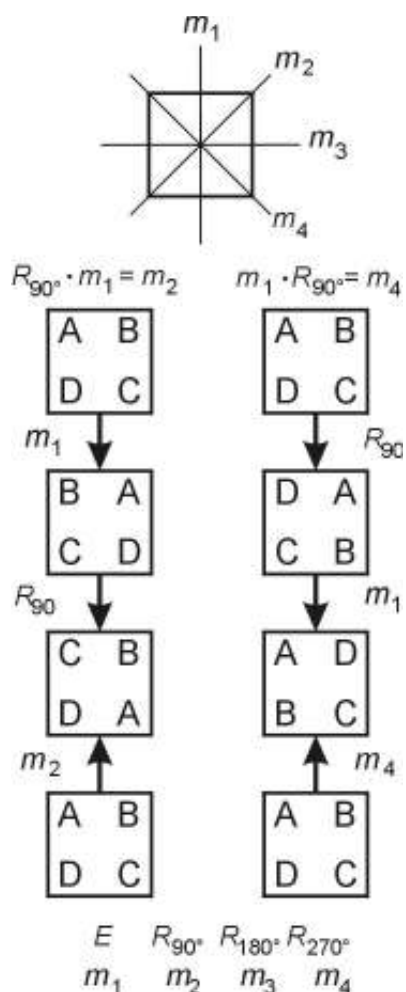


Fig. 6.

Ordine di un gruppo è il numero di elementi che esso contiene.

Un esempio per noi particolarmente interessante è quello delle operazioni di simmetria di un oggetto qualsiasi: data qualsiasi configurazione spaziale S , quelle trasformazioni che lasciano S immutata (in situazione non distinguibile da quella iniziale) si chiamano operazioni di simmetria e formano gruppo; moltiplicare due operazioni del gruppo significa applicare successivamente e ordinatamente le due trasformazioni. Le trasformazioni che lasciano immutata la configurazione rappresentata in Fig. 6 sono le quattro rotazioni di 0° , 90° , 180° e 270° attorno ad O , nonché le quattro riflessioni in m_1 , m_2 , m_3 ed m_4 . Le otto operazioni formano gruppo e si

può verificare che non vale, per tale gruppo, la proprietà commutativa. Infatti, ad esempio: $R_{90^\circ} m_1 \neq m_1 R_{90^\circ}$, dove R_{90° indica la rotazione di 90° in senso orario attorno a O, m_1 indica la riflessione nella linea m_1 . L'operazione composta $R_{90^\circ} m_1$ si esegue applicando prima la riflessione in m_1 , indi la rotazione di R_{90° attorno ad O; utilizzeremo anche nel seguito questa convenzione per la composizione delle operazioni.

5.1 SOTTOGRUPPI

Si definisce sottogruppo di un gruppo dato ogni suo sottoinsieme che formi esso stesso gruppo. Per esempio, il gruppo di simmetria discusso precedentemente ha tra i suoi sottogruppi:

$$E, R_{90^\circ}, R_{180^\circ}, R_{270^\circ}$$

$$E, R_{180^\circ}$$

$$E, R_{180^\circ}, m_1, m_3$$

Ogni sottogruppo deve ovviamente contenere l'elemento unità E . E stesso ed il gruppo originale sono due (banali) sottogruppi.

Dato un gruppo di ordine n , si dice sottogruppo dimezzante un suo sottogruppo di ordine $n/2$.

6. GRUPPI DI SIMMETRIA IN DUE DIMENSIONI

Abbiamo detto precedentemente che tratteremo innanzitutto l'analogo bidimensionale di un cristallo, cioè la ripetizione bidimensionale periodica di un motivo. In questo quadro il nostro scopo sarà di determinare tutti i possibili gruppi del piano, cioè tutti i gruppi di operazioni traslazionali, rotazionali (proprie ed improprie) e composte, che riportino in sé una struttura bidimensionale periodica. Risultato intermedio nella trattazione sarà la determinazione di: (1) i **gruppi del punto**: gruppi di rotazioni (proprie e improprie) che riportano in sé un oggetto bidimensionale finito; (2) tutti i **reticoli bidimensionali**: gruppi di traslazioni che riportano in sé una struttura periodica bidimensionale; (3) i **gruppi del punto cristallografici**.

6.1 GRUPPI DEL PUNTO BIDIMENSIONALI

6.1.1 Gruppi di rotazioni proprie

Il cerchio ha evidentemente la simmetria descritta dal gruppo di tutte le rotazioni nel piano, un gruppo infinito (contiene un numero infinito di operazioni di simmetria). Vogliamo determinare i gruppi finiti di rotazioni e prenderemo in esame innanzitutto i gruppi di rotazioni proprie.

Un qualsiasi gruppo di rotazioni proprie dovrà contenere l'operazione identità (elemento unità del gruppo E , rotazione di 0° ovvero R_{360°); se poi il gruppo contiene la rotazione R_α , conterrà di necessità anche $R_{2\alpha}, R_{3\alpha}, \dots, R_{n\alpha}$. Affinché il gruppo sia finito dovrà essere:

$$R_{n\alpha} = E, \tag{6.1}$$

ovvero:

$$n\alpha = 2\pi \quad \alpha = 2\pi/n \tag{6.2}$$

Le operazioni del gruppo sono:

$$E, R_\alpha, R_{2\alpha}, \dots, R_{(n-1)\alpha}.$$

Il gruppo di tali n operazioni si chiama gruppo ciclico e si indica C_n

Poiché

$$R_{2\alpha} = R_\alpha R_\alpha = (R_\alpha)^2 \tag{6.3}$$

$$R_{3\alpha} = R_\alpha R_\alpha R_\alpha = (R_\alpha)^3 \tag{6.4}$$

.....

$$R_{(n-1)\alpha} = R_\alpha R_\alpha \dots R_\alpha = (R_\alpha)^{n-1} \tag{6.5}$$

il gruppo ciclico C_n si può anche descrivere come costituito dalle operazioni: $E, R_\alpha, (R_\alpha)^2, \dots, (R_\alpha)^{n-1}$, con $(R_\alpha)^n = E$.

Esistono infiniti gruppi ciclici:

$$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n, \dots$$

E' opportuno osservare che i gruppi ciclici sono **abeliani (commutativi)**. L'inverso di una generica operazione R_α di un gruppo ciclico è l'operazione $R_{(n-1)\alpha} = (R_\alpha)^{n-1}$. Infatti $R_\alpha (R_\alpha)^{n-1} = E$.

Nella Figura 7 sono rappresentate configurazioni spaziali corrispondenti alle simmetrie dei gruppi ciclici C_1, C_2, C_3, C_4 .

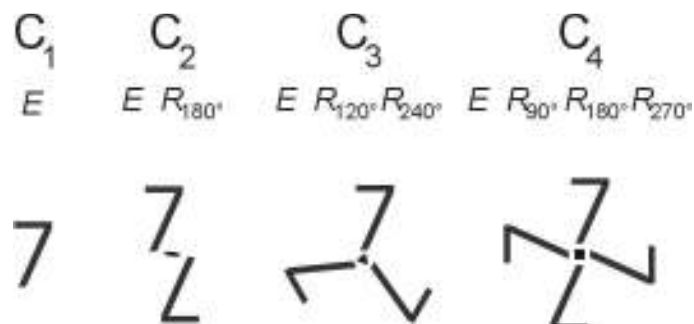


Fig. 7.

6.1.2 Gruppi impropri

Rotazione impropria nel piano è la riflessione in una linea. Introduciamo tale operazione in un gruppo ciclico generico, costituito dalle operazioni $E, R_\alpha, R_{2\alpha}, \dots, R_{(n-1)\alpha}$. La

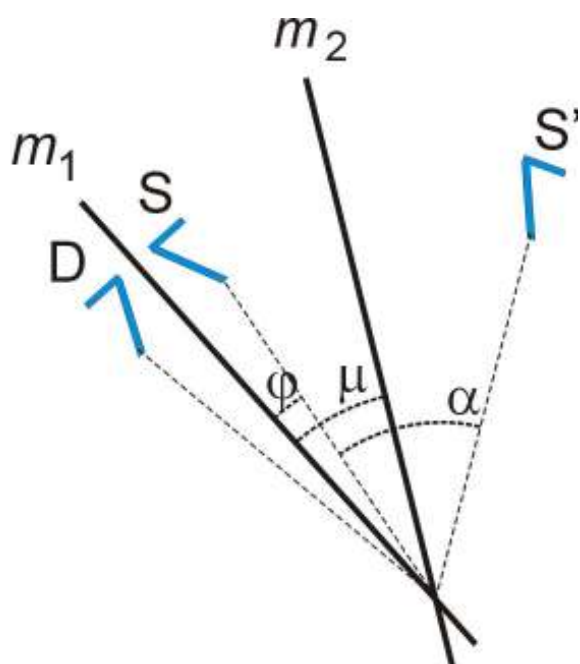


Fig. 8. Applicare all'oggetto D l'operazione riflessione in m_1 (si ottiene l'oggetto S) e quindi la rotazione R_α attorno ad O (si ottiene l'oggetto S'), equivale ad applicare l'operazione $m_2 (=R_\alpha m_1)$; m_2 forma con m_1 un angolo μ . Dalla figura si ottiene: $2(\mu+\phi) = \alpha + 2\phi$, ovvero $\mu = \alpha/2$

linea di riflessione dovrà passare per il punto attorno al quale si compiono le rotazioni, poiché vogliamo costruire un gruppo del punto (gruppo di rotazioni proprie ed improprie che lasciano immobile almeno un punto).

L'introduzione della linea di riflessione m_1 significa che dovremo avere anche le operazioni $R_\alpha m_1, R_{2\alpha} m_1, \dots$. La Fig. 8 mostra che l'operazione $R_\alpha m_1$ equivale ad una riflessione in una linea m_2 posta ad un angolo di $\alpha/2$ rispetto a m_1 .

Pertanto, l'introduzione di una linea di riflessione m_1 accanto alle operazioni del gruppo $C_4 (E, R_{90^\circ}, R_{180^\circ}, R_{270^\circ})$

comporta l'introduzione di altre tre linee: m_2, m_3, m_4 , facenti con m_1 angoli di $45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ rispettivamente. Ancora: l'introduzione di una linea di riflessione m_1 accanto alle operazioni del gruppo $C_3 (E, R_{120^\circ}, R_{240^\circ})$ comporta l'introduzione di altre due linee: m_2, m_3 , facenti con m_1 angoli di $60^\circ, 120^\circ$, rispettivamente. In generale l'introduzione di una linea di riflessione m_1 accanto alle operazioni proprie di un gruppo ciclico C_n comporta l'introduzione di altre $n-1$ linee di riflessione m_2, m_3, \dots, m_n , facenti con m_1 angoli di $\alpha/2, \alpha, 3\alpha/2, 2\alpha, \dots, (n-1)\alpha/2$.

L'insieme di tutte le rotazioni proprie e improprie (riflessioni) di tale gruppo, in totale $2n$ operazioni, verrà indicato con D_n .

Dall'esame della Figura 9 sono immediatamente evidenti importanti aspetti della struttura dei gruppi impropri: ogni gruppo improprio di ordine n è costituito da $n/2$ operazioni proprie (esse costituiscono gruppo - sottogruppo dimezzante del gruppo dato) e da $n/2$ operazioni improprie. Inoltre, le operazioni improprie possono essere ottenute prendendo una qualsiasi di esse (m_1 nell'esempio di Fig. 9a). Una dimostrazione rigorosa di tali aspetti sarà data quando tratteremo dei gruppi del punto in tre dimensioni.

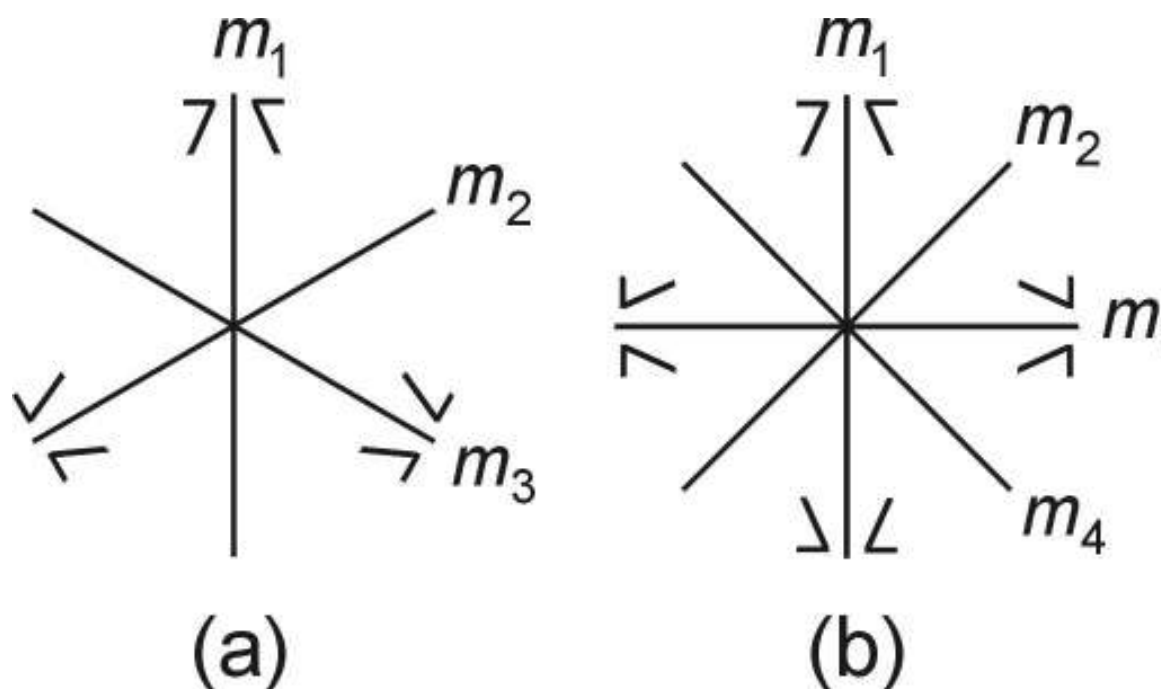


Fig. 9 (a) Gruppo D_3' . Operazioni del gruppo = $E, R_{120^\circ}, R_{240^\circ}, m_1, m_2, m_3$ ($m_2 = R_{120^\circ}.m_1; m_3 = R_{240^\circ}.m_1$)
 (b) Gruppo D_4' . Operazioni del gruppo = $E, R_{90^\circ}, R_{180^\circ}, R_{270^\circ}, m_1, m_2, m_3, m_4$.

Tab. 1. Tavola di Leonardo

C_1	C_2	C_3	C_4	...	C_n
D_1'	D_2'	D_3'	D_4'	...	D_n'

6.1.3 Gruppi del punto cristallografici

Non abbiamo finora posto alcuna limitazione alle simmetrie possibili. Vogliamo ora vedere quali dei gruppi della Tabella 1 sono compatibili con strutture periodiche bidimensionali. Infatti la presenza simultanea della simmetria traslazionale impone delle restrizioni alla simmetria rotazionale.

Sia A un punto di rotazione di ordine n ($\alpha = 2\pi/n$) e \mathbf{t} una traslazione reticolare. Anche A' (Fig. 10) è ovviamente punto di rotazione di ordine n : B si ottiene da A' ruotando di α attorno ad A e B' si ottiene da A ruotando di α attorno ad A' : $\mathbf{b} = BB'$ dovrà essere una traslazione reticolare parallela a \mathbf{t} . Quindi:

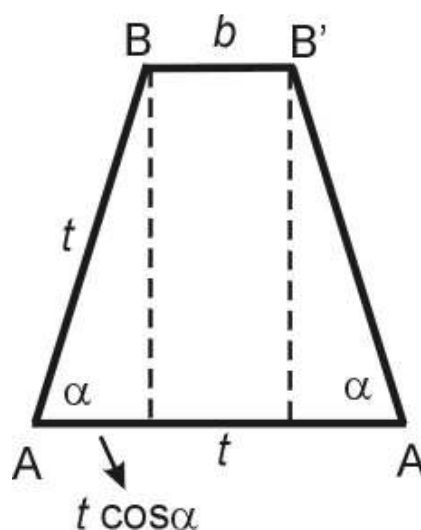


Fig. 10.

$$b = t - 2t \cos \alpha = mt \quad \text{con } m \text{ intero} \quad (6.6)$$

$$m = 1 - 2 \cos \alpha \quad (6.7)$$

$$2 \cos \alpha = 1 - m = M \quad (6.8)$$

$$\cos \alpha = M/2 \quad \text{con } M \text{ intero} \quad (6.9)$$

La Tabella 2 presenta tutti i possibili valori di M , $\cos \alpha$, α e l'ordine della rotazione, mentre la Fig. 11 mostra due esempi di simmetrie rotazionali compatibili con le traslazioni.

La limitazione imposta alle possibili simmetrie rotazionali riduce i gruppi cristallografici del punto bidimensionali ai seguenti dieci:

C_1	C_2	C_3	C_4	C_6
D_1'	D_2'	D_3'	D_4'	D_6'

Tab. 2. Rotazioni compatibili con le traslazioni reticolari

M	$\cos \alpha$	α	$n(2\pi/\alpha)$
-2	-1	π	2
-1	-1/2	$2\pi/3$	3
0	0	$\pi/2$	4
1	1/2	$\pi/3$	6
2	1	2π	1

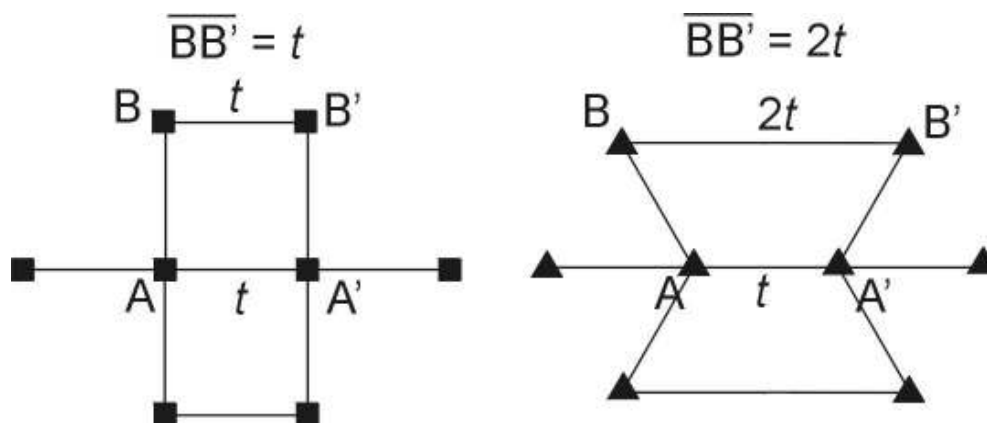


Fig. 11. Compatibilità dei punti di rotazione di ordine 4 e di ordine 3 con le traslazioni reticolari

Nella Fig. 12 sono date le notazioni internazionali per tali gruppi e le loro rappresentazioni grafiche.



Fig. 12. Notazione internazionale dei dieci gruppi cristallografici del punto in due dimensioni e loro rappresentazione grafica.

6.2 RETICOLI BIDIMENSIONALI

Il più generale tipo di reticolo (1 in Fig. 13) è compatibile con le simmetrie rotazionali 1 e 2. Simmetrie rotazionali più alte impongono limitazioni al valore del rapporto $a:b$ e/o al valore dell'angolo γ .

Le simmetrie 4 e $4mm$ sono compatibili con un reticolo a maglie quadrate (cella elementare 2 in Fig. 13), mentre le simmetrie 3, $3m$, 6, $6mm$ sono compatibili con un reticolo con vettori base a 120° (cella 3 in Fig. 13).

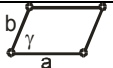

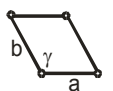
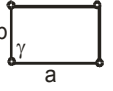
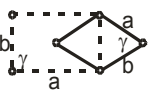
1)		p	$a \neq b \quad \gamma \neq 90^\circ$	1, 2
2)		p	$a = b \quad \gamma = 90^\circ$	4, $4mm$
3)		p	$a = b \quad \gamma = 120^\circ$	6, $6mm$
4)		p	$a \neq b \quad \gamma = 90^\circ$	$m, 2mm$
5)		p c	$a = b \quad \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \quad \gamma = 90^\circ$	

Fig. 13. I cinque tipi di reticolo bidimensionali, le loro caratteristiche metriche e le simmetrie con essi compatibili.

Per quanto riguarda la simmetria m , si consideri un punto, non collocato sulla linea, ed il punto da esso ottenuto per riflessione nella linea. I due punti definiscono un filare normale alla linea. Si potranno verificare due situazioni distinte, rappresentate nella Fig. 14a. Se si considerano ora filari adiacenti potranno verificarsi tre distinti casi: ricorrenza costante delle situazioni (I) e (II) di Fig. 14a, alternanza regolare delle situazioni (I) e (II) (Fig. 13b). Nei primi due casi si avrà un reticolo rettangolare ($a \neq b, \gamma = 90^\circ$); nel secondo caso si avrà un reticolo a losanga ($a = b, \gamma$ qualsiasi). E' facile verificare che questi due reticoli, compatibili con la simmetria m , sono anche compatibili con la simmetria $2mm$. Il reticolo con cella a losanga è anche riferibile ad una cella rettangolare centrata.

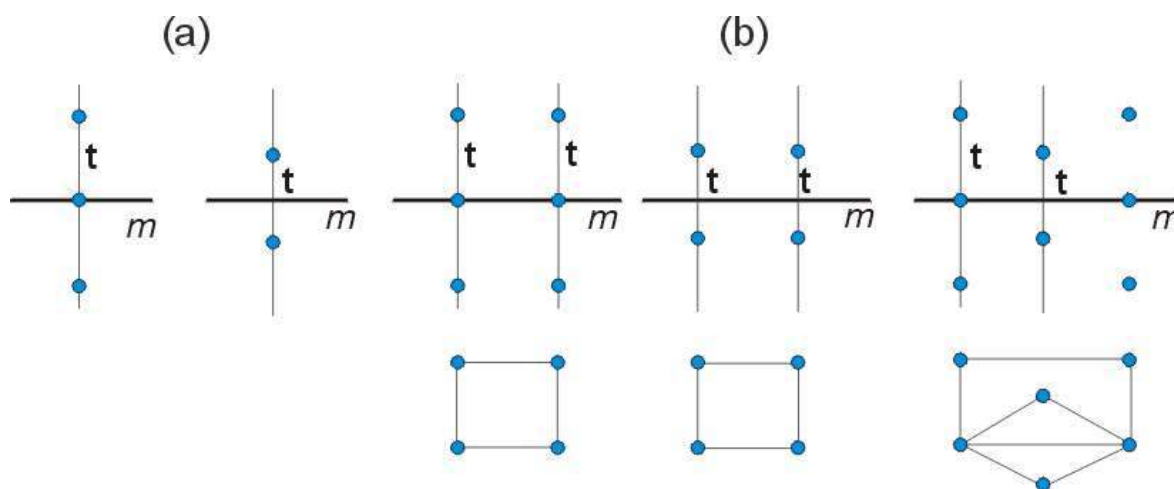


Fig. 14

I cinque tipi di reticolo hanno simmetrie rotazionali 2 (ret. 1), $2mm$ (ret. 4 e 5), $4mm$ (ret. 2) e $6mm$ (ret. 3). Passando dai reticoli alle strutture, sostituendo cioè ai punti reticolari (oggetti totalsimmetrici) i motivi, la simmetria rotazionale può abbassarsi passando dalla massima corrispondente ad un certo tipo di reticolo sino alla minima ancora compatibile con quel tipo di reticolo: si ottengono in tal modo, partendo dai quattro gruppi di massima simmetria, i dieci gruppi cristallografici del punto nelle due dimensioni (Tab. 3).

Tab. 3. Gruppi di simmetria dei reticoli bidimensionali e relativi sottogruppi

Gruppi di massima simmetria	Sottogruppi
2	1
$2mm$	m
$4mm$	4
$6mm$	6, $3m$, 3

6.3 GRUPPI DEL PIANO

Abbiamo ora gli elementi per cominciare a rispondere al problema, che abbiamo posto in precedenza, di determinare tutti i possibili gruppi di operazioni di simmetria

(traslazionali, rotazionali e composte) che riportano in sé una struttura bidimensionale periodica.

La determinazione di tali gruppi di simmetria - i gruppi del piano - può essere facilitata esaminando il problema da un diverso punto di vista: costituiscono il gruppo del piano di una struttura data tutte le operazioni che, a partire dall'unità asimmetrica, generano l'intera struttura. Consideriamo ora la struttura II (Fig. 3): tale struttura può ottenersi anche applicando all'unità asimmetrica σ l'operatore 2 e generando in tal modo il motivo σ , motivo che, ripetuto dalle infinite traslazioni reticolari, genera l'intera struttura. Lo schema conseguente, qui sotto riportato (Fig. 15) mostra che il gruppo del piano può ottenersi dalla semplice combinazione del gruppo del punto con il reticolo, o i reticoli, con esso compatibili.

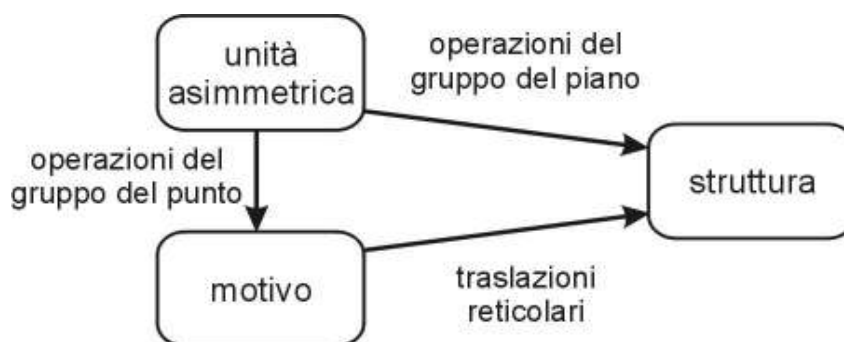


Fig. 15.

Il gruppo del piano della struttura II (Fig. 3) risulta quindi dalla combinazione del gruppo del punto 2 con le traslazioni del reticolo con esso compatibile (reticolo a cella obliqua primitiva, n. 1 in Fig. 13); una notazione conveniente per tale gruppo di simmetria è $p2$. Il gruppo del piano della struttura I (Fig. 3) risulta dalla combinazione del gruppo del punto 1 con le traslazioni del reticolo con esso compatibile (ancora una volta reticolo a cella obliqua primitiva, n. 1 in Fig. 13); una notazione conveniente per tale gruppo di simmetria è $p1$. Entrambe le strutture ora menzionate hanno lo stesso tipo di reticolo (cella obliqua p), ma mentre nel caso della struttura I associato a ciascun punto reticolare c'è un motivo asimmetrico (ovvero a simmetria 1), nell'altro caso associato a ciascun punto reticolare c'è un motivo a simmetria rotazionale 2. Le simmetrie rotazionali 1 e 2 sono le sole compatibili con una cella obliqua. Passando ad un reticolo a maglia quadrata (n. 2 in Fig. 13), associando a ciascun punto reticolare motivi a simmetria $4mm$ oppure 4,

otteniamo due diverse tipi strutturali, caratterizzati dai gruppi del piano $p4mm$ e $p4$ rispettivamente.

Nel caso del reticolo con cella ‘esagonale’ (n. 3 in Fig. 13) a ciascun punto reticolare possono essere associati motivi a simmetria $6mm$, 6 , $3m$ e 3 . Per quanto riguarda i motivi a simmetria $3m$, occorre osservare che vi sono due maniere distinte di disporre le linee di riflessione rispetto agli assi della cella: linee di riflessioni coincidenti con gli assi della cella, ovvero normali agli assi della cella; i due corrispondenti gruppi del piano vengono designati $p31m$ e $p3m1$ rispettivamente. I gruppi del piano corrispondenti alle altre simmetrie rotazionali compatibili con lo stesso reticolo sono designati $p6mm$, $p6$, $p3$.

Le simmetrie rotazionali m e $2mm$ sono compatibili con due tipi di reticolo a cella rettangolare, primitiva e centrata (reticoli n. 4 e 5 in Fig. 13). Sono quindi possibili quattro distinti gruppi del piano, ovviamente designati pm , $p2mm$, cm , $c2mm$.

In tal modo, partendo dai cinque tipi di reticolo bidimensionali ed associando, in ciascuno di essi, ad ogni punto reticolare un motivo avente simmetria compatibile col reticolo, si ottengono tredici strutture con simmetrie corrispondenti a tredici diversi gruppi del piano. Nella procedura sin qui seguita - i cui risultati sono riassunti nella Tabella 4 - abbiamo utilizzato le sole operazioni di simmetria sin qui introdotte: da un lato le operazioni di simmetria di un oggetto finito (rotazioni attorno ad un punto, riflessione in una linea), dall'altra le traslazioni reticolari. I tredici gruppi così ottenuti non esauriscono i possibili gruppi del piano.

Tab. 4. Gruppi del piano ottenuti per combinazione dei gruppi cristallografici del punto bidimensionali con i tipi di reticolo con essi compatibili.

Gruppi del punto	Tipo di reticolo	Gruppi del piano
1, 2	p	$p1, p2$
4, $4mm$	p	$p4, p4mm$
3, $3m$, 6, $6mm$	p	$p3, p3m1, p31m, p6,$ $p6mm$
$m, 2mm$	p	$pm, p2mm$
	c	$cm, c2mm$

Prima di procedere a ricavare i restanti gruppi del piano è opportuno soffermarsi ad esaminare più attentamente le operazioni che costituiscono i vari gruppi del piano ora ottenuti. Ogni gruppo del piano possiede innanzitutto un sottogruppo di operazioni di simmetria traslazionale. Fanno inoltre parte del gruppo le simmetrie rotazionali associate agli infiniti punti reticolari. Il gruppo comprende poi tutte le nuove operazioni generate dalla combinazione delle operazioni rotazionali con le traslazioni. Nei due seguenti paragrafi sarà studiato l'effetto della combinazione di una rotazione con una traslazione e di una riflessione con una traslazione.

6.3.1 Composizione delle rotazioni proprie con le traslazioni reticolari.

Si esamini il caso generale della composizione di una rotazione α attorno ad un punto A con la traslazione AA' , considerando il risultato dell'applicazione di tale coppia ordinata di operazioni ad una linea l passante per A e facente un angolo $\alpha/2$ con la normale ad AA' (Fig. 16). La rotazione α porta la linea l in l_1 , la successiva traslazione AA' porta l_1 in l_2 che incontra l in B: il moto complessivo della linea l è perciò equivalente (vedi Fig. 16) ad una rotazione attorno a B di un angolo α nello stesso senso

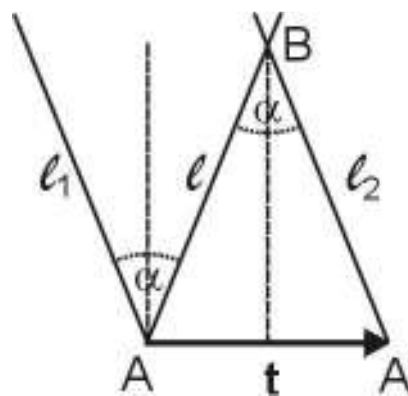


Fig. 16

(antiorario nel caso illustrato) della rotazione attorno ad A. Poiché sia la rotazione α attorno ad A, sia la traslazione AA' sono applicate all'intero piano, è l'intero piano che deve essere ruotato attorno a B come risultato dell'operazione composta. Quindi una rotazione attorno ad un punto A di un angolo α , seguita da una traslazione t (che porta A in A') è equivalente ad una rotazione α attorno ad un punto B situato sulla linea BM normale ad AA' nel suo punto di mezzo M e collocato ad una distanza BM da AA' pari a:

$$BM = (AA'/2) \cotg \alpha/2 \quad (6.10)$$

Nella Tabella 5 vengono riportati i valori assunti da BM per i diversi possibili valori di α , indicando con t la lunghezza AA' .

Tab. 5. Altezza del punto B rispetto alla traslazione t (AA') per le diverse rotazioni α

	α	$\alpha/2$	$\cotg \alpha/2$	BM
180°	π	$\pi/2$	0	0
120°	$2/3\pi$	$\pi/3$	$\sqrt{3}/3$	$\sqrt{3}/6 t$
90°	$\pi/2$	$\pi/4$	1	$1/2 t$
60°	$\pi/3$	$\pi/6$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}/2 t$
-120°	$-2/3\pi$	$-\pi/3$	$-\sqrt{3}/3$	$-\sqrt{3}/6 t$
-90°	$-\pi/2$	$-\pi/4$	-1	$-1/2 t$

Consideriamo l'applicazione dei risultati ora ottenuti nei diversi casi che si possono presentare:

A) combinazione della rotazione di 180° attorno ad un punto A con le diverse traslazioni reticolari. E' sufficiente limitarsi a considerare la combinazione della rotazione con i tre vettori t_1 , t_2 e t_1+t_2 associati ad una singola cella elementare. Tale combinazione genera punti di rotazione di ordine 2 in B, C, D rispettivamente (Fig. 17).

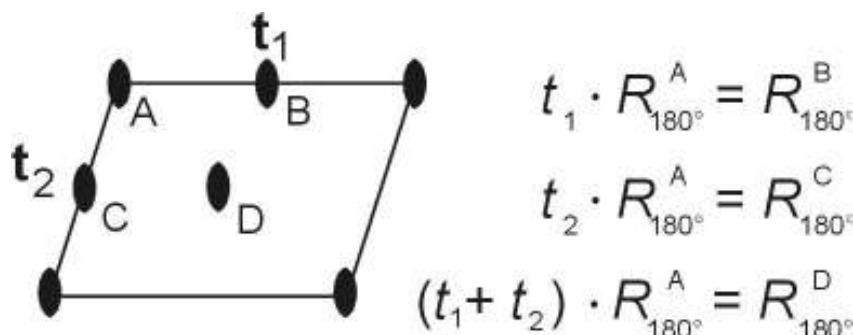


Fig. 17. Composizione della simmetria rotazionale 2 con le traslazioni reticolari.

B) combinazione delle rotazioni di 120° e 240° attorno ad A con le traslazioni reticolari t_1 e t_1+t_2 di una cella esagonale (t_2 è equivalente a t_1 per simmetria rotazionale e quindi ogni risultato ottenuto combinando rotazioni attorno ad A con t_2 è equivalente a quelli ottenuti combinando tali rotazioni con t_1) (Fig. 18).

Le rotazioni di 120° e -120° ($= 240^\circ$) in A, combinate con la traslazione t_1 generano rispettivamente rotazioni di 120° in B', ovvero in B, equivalente a C per traslazione, e di -120° in C. Le rotazioni di 120° e -120° ($= 240^\circ$) in A, combinate con la traslazione t_1+t_2 generano rispettivamente rotazioni di 120° in C e di -120° in B. Poiché ogni punto

ammette comunque una rotazione di 0° (o $m360^\circ$), attorno a B e C sono possibili rotazioni di 120° , 240° , 360° : tali punti sono quindi punti di rotazione di ordine 3, come quelli situati ai vertici della cella elementare.

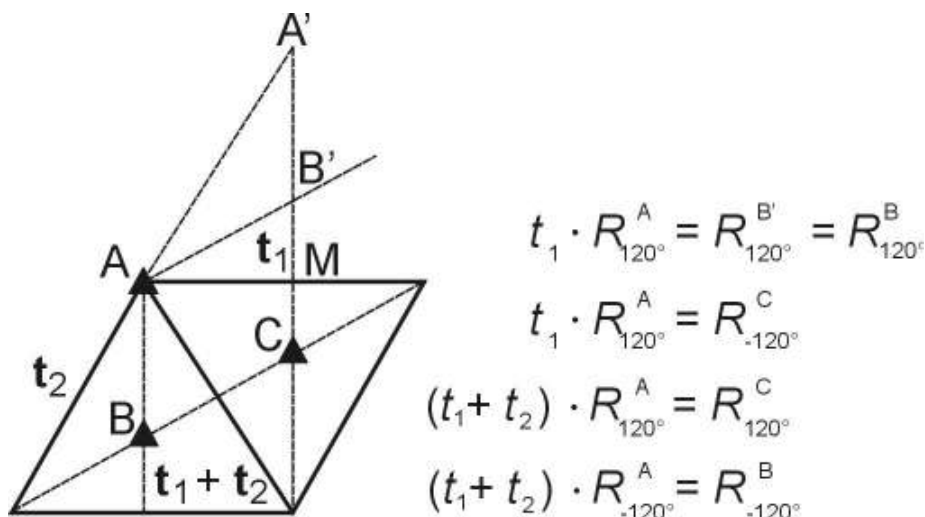


Fig. 18 Composizione della simmetria rotazionale 3 con le traslazioni reticolari.

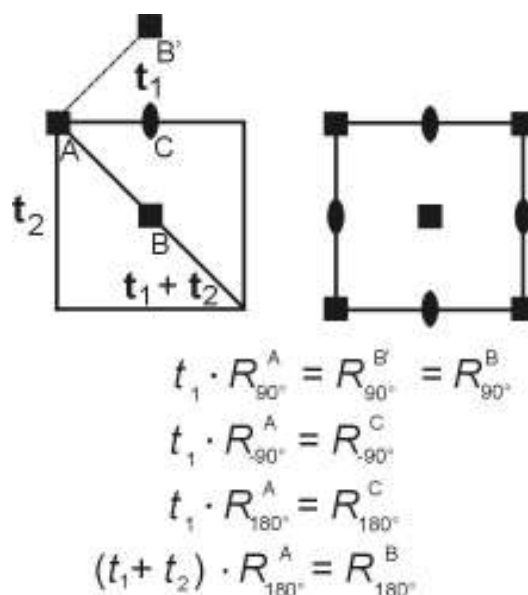


Fig. 19. Composizione della simmetria rotazionale 4 con le traslazioni reticolari.

C) combinazione delle **rotazioni** di 90° , 180° e -90° ($= 270^\circ$) con le **traslazioni** t_1 e $t_1 + t_2$ di una cella quadrata (t_2 è equivalente a t_1) (Fig. 19). Le rotazioni di 90° , 180° e -90° attorno ad A, combinate con la traslazione t_1 , generano rotazioni di 90° attorno a B' , ovvero attorno a B ad esso equivalente per traslazione, di 180° attorno a C e di -90° attorno a B. Le stesse rotazioni, combinate con la traslazione $t_1 + t_2$, generano, oltre che le

rotazioni di 90° e -90° in A_2 e A_1 (che, essendo equivalenti per traslazione ad A, ovviamente possiedono tali operazioni di simmetria rotazionale), anche la rotazione di 180° attorno a B: tale rotazione, assieme a quelle di 90° e -90° attorno allo stesso punto, precedentemente ottenute, indica che B è punto di rotazione di ordine 4; C è punto di rotazione di ordine 2. D) combinazione delle **rotazioni** di 60° , 120° , 180° , -120° , -60° attorno ad A (punto di rotazione di ordine 6) con la **traslazione** t_1 ($t_1 + t_2$ e t_2 sono equivalenti a t_1 per simmetria rotazionale) (Fig. 20): sono generate le rotazioni di 60° , 120° , 180° , -120° , -60° rispettivamente attorno ad A' (equivalente ad A per traslazione), B' (equivalente a B per traslazione), M, C e A''. Poiché B e C sono equivalenti per simmetria rotazionale, sono possibili attorno a B e C rotazioni di 120° e -120° : essi sono quindi punti di rotazione di ordine 3. M, e così pure M', sono punti di rotazione di ordine 2.

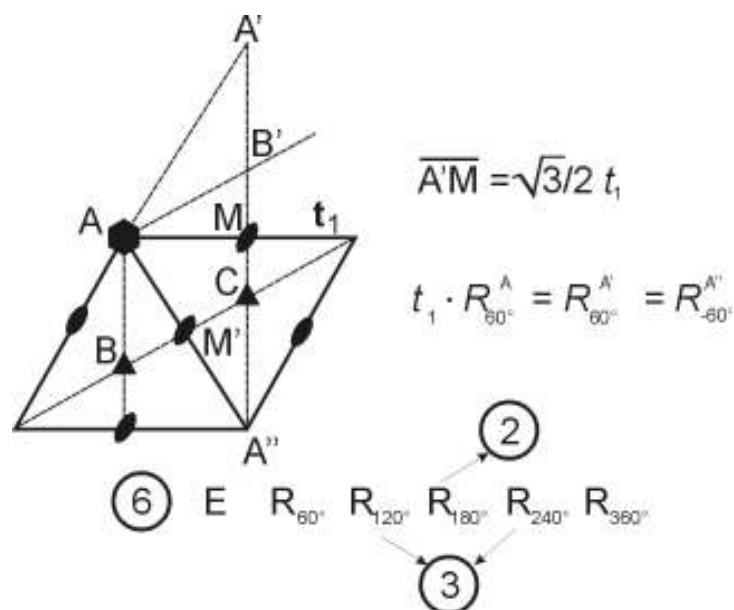


Fig. 20. Composizione della simmetria rotazionale 6 con le traslazioni reticolari.

6.3.2 Composizione delle riflessioni con le traslazioni reticolari.

a) Consideriamo dapprima l'effetto della combinazione di una **riflessione** con una **traslazione** in una direzione **ortogonale** alla linea di riflessione. La Figura 21 mostra che riflettere in m_1 e traslare di t equivale a riflettere in m_2 , linea di riflessione posta a distanza $t/2$ da m_1 .

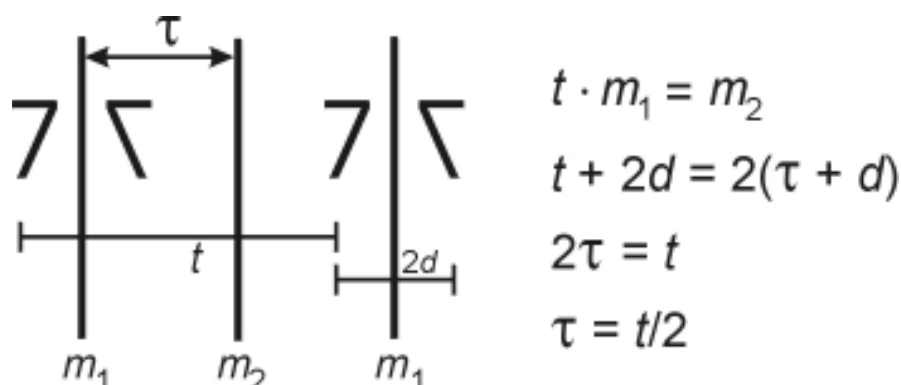


Fig. 21. Composizione di una riflessione con una traslazione ortogonale.

b) Composizione di una **riflessione** con una **traslazione parallela**. Il fregio rappresentato in Fig. 22 [con fregio o ornamento si intende una struttura monodimensionalmente periodica (cioè con traslazioni $\mathbf{s} = n\mathbf{t}$ con n intero) , costituita da oggetti bidimensionali] ha come operazioni di simmetria: le traslazioni aventi \mathbf{t} come vettore base, la riflessione m e le infinite operazioni ottenute combinando m con le traslazioni. Tali operazioni composte - riflessioni con traslazione (operazioni improprie) - sono chiamate scorrimenti (*glides* in inglese) e possono essere denotate con m_τ , dove τ indica la componente traslatoria. Il gruppo di operazioni che riportano in sé il fregio di Fig. 22 è costituito quindi dalle operazioni:

$$\begin{array}{cccccccc}
 \dots & -t & E & t & 2t & 3t & 4t & \dots \\
 \dots & m_{-t} & m & m_t & m_{2t} & m_{3t} & m_{4t} & \dots
 \end{array}$$

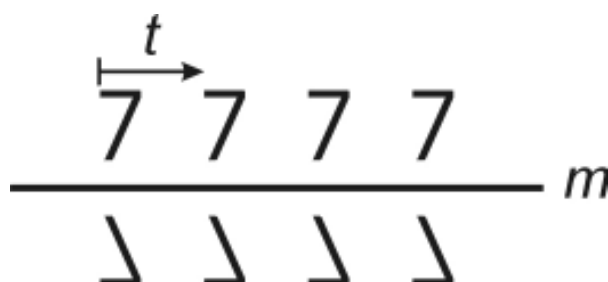


Fig. 22. Composizione di una riflessione con una traslazione parallela.

La composizione di due operazioni improprie m_τ dà una traslazione, somma delle due componenti traslatorie. In particolare:

$$m_\tau m_\tau = (\tau m) (\tau m) = \tau (mm) \tau = 2\tau \quad (\text{la riflessione commuta con le traslazioni; } mm = E).$$

Per lo scorrimento m_t più semplice (tra quelli elencati nel gruppo di simmetria sopra presentato), l'applicazione della relazione precedente dà:

$$m_t m_t = (m_t)^2 = 2t$$

E' possibile uno scorrimento m_τ ancora più semplice, tale che il suo quadrato corrisponda a t ? Perché ciò si verifichi occorre che la componente τ corrisponda a $t/2$.

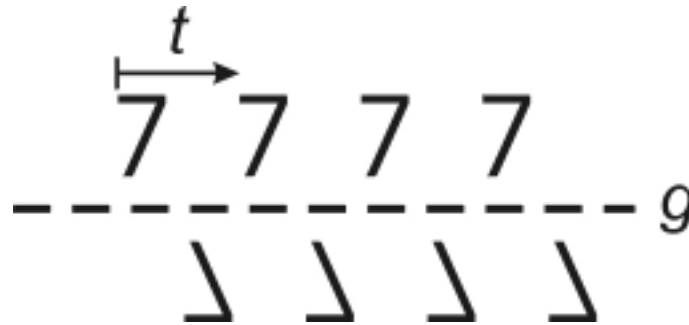


Fig. 23. Fregio con operatore di simmetria g (glide).

Un fregio al quale sia applicabile tale operazione di simmetria è rappresentato in Fig. 23. Le operazioni di simmetria di tale fregio sono le seguenti:

$$\begin{array}{cccccccc} \dots & -t & E & t & 2t & 3t & 4t & \dots \\ \dots & m_{-t/2} & m_{t/2} & m_{3t/2} & m_{5t/2} & m_{7t/2} & m_{9t/2} & \dots \end{array}$$

E' facile constatare come tale insieme di operazioni costituisca gruppo. L'operazione caratteristica $m_{t/2}$ viene simboleggiata con la lettera g (glide) e rappresentata da una linea tratteggiata. Il corrispondente gruppo di operazioni può convenientemente scriversi:

$$\begin{array}{cccccccc} \dots & -t & E & t & 2t & 3t & 4t & \dots \\ \dots & g-t & g & g_t & g_{2t} & g_{3t} & g_{4t} & \dots \end{array}$$

assumendo, in tal modo, la struttura tipica dei **gruppi impropri**.

L'operazione ora introdotta è un'operazione di tipo nuovo, impossibile in oggetti finiti, compatibile solo con oggetti periodici infiniti. E' proprio l'introduzione di tale nuova operazione di simmetria che ci consentirà di completare l'elenco dei gruppi del piano.

c) Composizione di una **riflessione** con una **traslazione generale**.

Il 'prodotto' (composizione) delle due operazioni ($t m$) può scriversi ($t \parallel t_\perp m$) = $t \parallel (t_\perp m)$, poiché $t = t \parallel t_\perp$.

Ma $(t_{\perp} m)$ equivale, per quanto discusso in a), ad un piano di riflessione m' posto a distanza $t_{\perp}/2$ da m . Quindi: $t_{\parallel} (t_{\perp} m) = t_{\parallel} m'$, ovvero $m'_{t_{\parallel}}$, linea di riflessione con traslazione (*glide*) (Fig. 24).

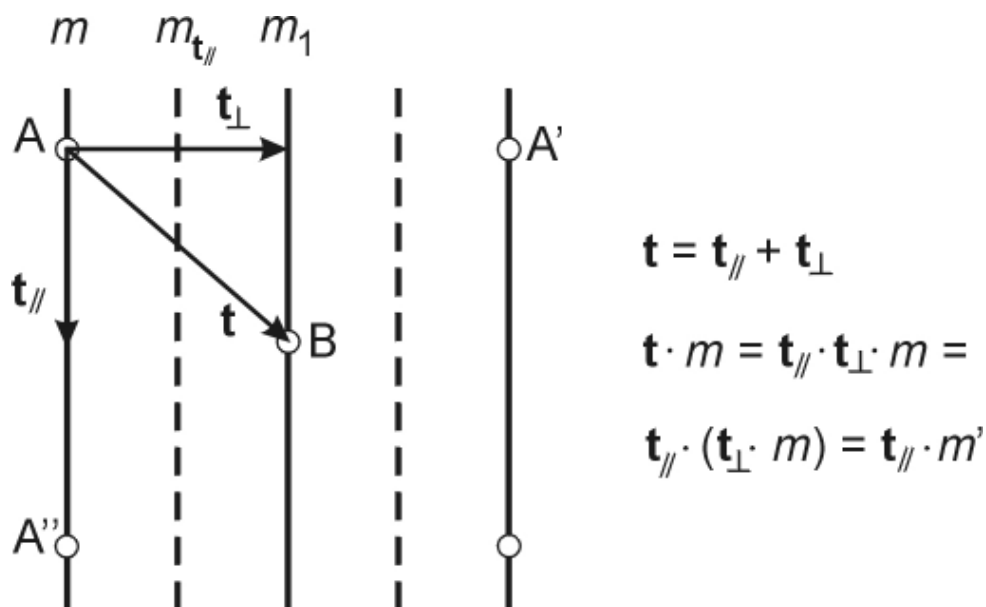


Fig. 24. Composizione di una riflessione con una traslazione generale.

Si osservi quanto segue: il punto reticolare in A è riportato in B dalla traslazione t ; la riflessione in m_2 riporta A in A'; inoltre la doppia applicazione della operazione $m'_{t_{\parallel}}$ riporta A in A''. Si individua, in tal modo, un reticolo a maglia centrata.

Pertanto quanto sopra discusso può anche esprimersi come segue: eventuali linee di simmetria parallele a lati di reticoli centrati comportano, necessariamente, la presenza di *glides* che si alternano con esse (Fig. 24).

6.4 COMPLETAMENTO DELLA DERIVAZIONE DEI GRUPPI DEL PIANO

La nuova operazione sopra introdotta - abbiamo indicato con g il relativo operatore - ci consente di completare la derivazione dei gruppi del piano. A tal fine dovremo prevedere, accanto a gruppi del piano che presentano linee di simmetria, corrispondenti gruppi del piano in cui le linee di simmetria siano sostituite da scorrimenti (*glides*), qualora gli scorrimenti non siano già necessariamente presenti per le ragioni illustrate nel precedente sottocapitolo 6.3.2.

Accanto al gruppo pm , pertanto, introdurremo il gruppo pg e accanto al gruppo $p2mm$ introdurremo i gruppi $p2mg$ e $p2gg$: nel primo di essi si hanno linee di simmetria in una

direzione e scorrimenti nella direzione ortogonale, nel secondo si hanno scorrimenti in entrambe le direzioni.

Per le ragioni discusse nel precedente sottocapitolo 6.3.2. il gruppo cm è caratterizzato dalla contemporanea presenza di linee di riflessione m e glides g che regolarmente si alternano lungo una direzione; d'altra parte il gruppo $c2mm$ è caratterizzato dalla contemporanea presenza di linee di riflessione e glides regolarmente alternati lungo due direzioni ortogonali. Pertanto non si hanno, in tali casi, nuovi distinti gruppi del piano.

Simili considerazioni possono essere svolte per $p3m1$, $p31m$, $p6mm$. Valga ad esempio il caso di $p3m1$. Si può osservare (Fig. 25) che le linee di simmetria ortogonali ad \mathbf{a} sono parallele ad un lato della cella rettangolare centrata con vertici A , A^i , A^{ii} , A^{iii} .

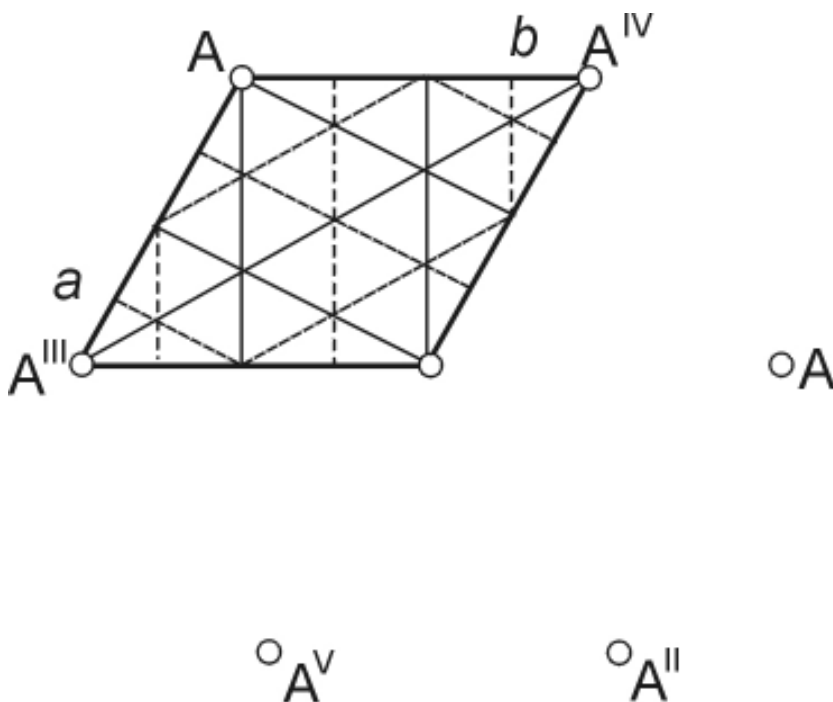


Fig. 25. Distribuzione delle linee di simmetria e dei *glides* nel gruppo del piano $p3m1$.

Per le considerazioni fatte nel paragrafo 6.3.2. tali linee comportano di necessità la compresenza di glides con esse regolarmente alternati. Le linee di simmetria ortogonali ad \mathbf{b} sono parallele ad un lato della cella rettangolare centrata con vertici A , A^{iv} , A^{ii} , A^v e comportano la compresenza di glides con esse alternati. Infine le linee di simmetria ortogonali ad $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ sono parallele ad un lato della cella rettangolare centrata con vertici A^{iii} , A^{iv} , A^i , A^v e comportano la compresenza di glides con esse alternati.

Simili risultati si ottengono analizzando i gruppi del piano $p31m$ e $p6mm$. In conclusione non si hanno, anche in tali casi, nuovi distinti gruppi del piano.

L'ultimo gruppo da prendere in considerazione è il gruppo $p4mm$. La distribuzione degli operatori di simmetria di tale gruppo del piano è rappresentata in Fig. 26a. Si osserva che, accanto ai punti di rotazione di ordine 4 e a quelli di ordine 2 si hanno, parallelamente ai vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} , $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{a} - \mathbf{b}$, linee di simmetria. Tuttavia, mentre parallelamente ad \mathbf{a} e \mathbf{b} si hanno esclusivamente linee di simmetria 'semplici' nelle direzioni $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ ed $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ si alternano regolarmente linee m e glides g ; per tali direzioni, infatti, le linee di simmetria sono parallele ai lati di un reticolo centrato (Fig. 26a). Per tali direzioni linee di simmetria e glides saranno sempre necessariamente compresenti. Per quanto riguarda l'altra direzione la sostituzione delle linee di simmetria con glides è possibile collocando questi ultimi come indicato dalla Fig. 26b; in tal modo i glides sono compatibili con gli operatori rotazionali propri. La notazione appropriata per tale gruppo del piano è $p4mg$.

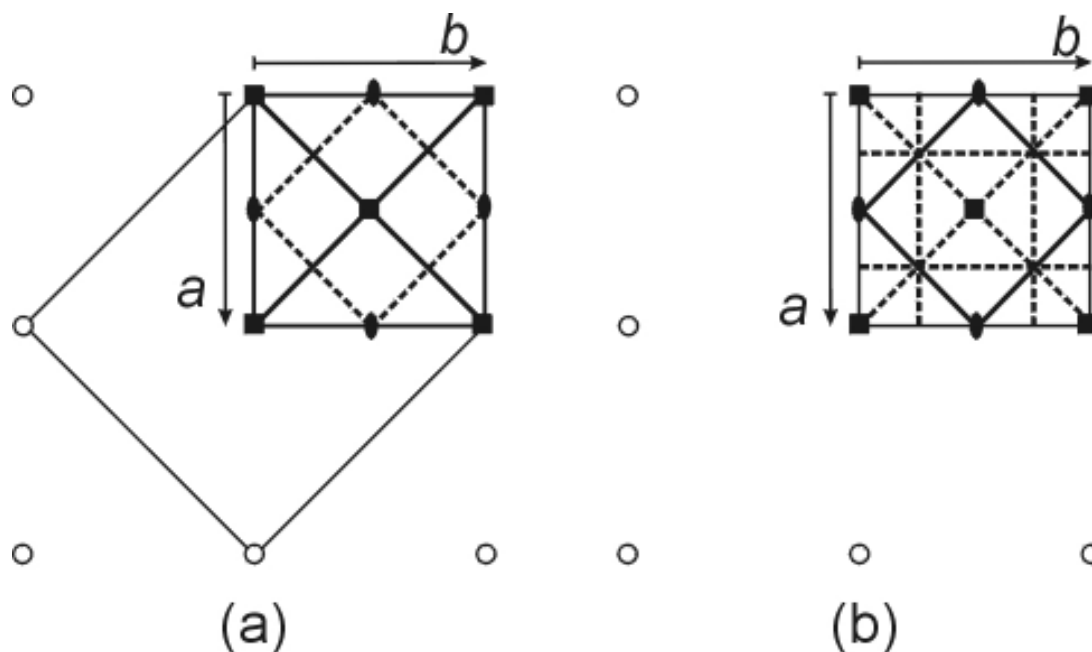


Fig. 26. a) Gruppo del piano $p4mm$. b) Gruppo del piano $p4mg$.

Nella Tabella 6 sono elencati i 17 gruppi del piano, raggruppati secondo i cinque tipi di reticolo compatibili con essi. Nella Fig. 27 sono rappresentate possibili strutture corrispondenti ai 17 gruppi del piano e costruite utilizzando la stessa unità asimmetrica.

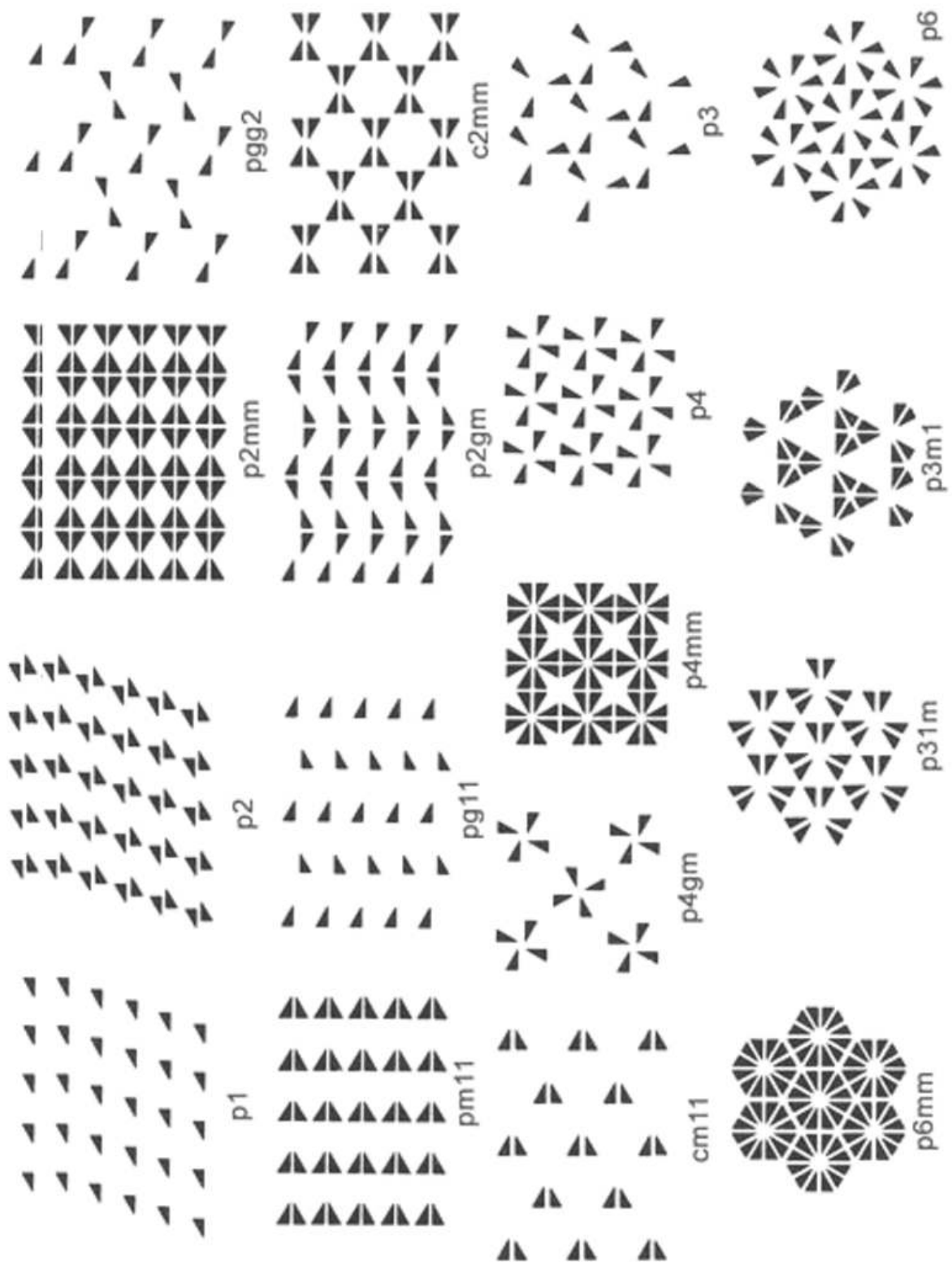


Fig. 27. Le 17 possibili strutture in due dimensioni, con una stessa unità asimmetrica. Da Buerger (1963)

Tab. 6. Gruppi del piano

Tipo di reticolo	Gruppi del piano
Parallelogramma, p	$p1, p2$
Rettangolo, p	$pm, pg, p2mm, p2gg, p2mg$
Rettangolo centrato, c	$cm, c2mm$
Quadrato, p	$p4, p4mm, p4mg$
Rombo a 120° , p	$p3, p3m1, p31m, p6, p6mm$

7. STRUTTURE TRIDIMENSIONALI

Esaurita, con la derivazione dei 17 gruppi del piano, la trattazione della simmetria degli ‘ornamenti’ nello spazio bidimensionale, passeremo ora a trattare – sulla base delle conoscenze acquisite e seguendo lo stesso ‘itinerario’ – la simmetria delle strutture cristalline nello spazio tridimensionale.

Deriveremo dapprima i 32 gruppi cristallografici del punto (ovvero le 32 classi cristalline), i 17 reticoli bravaisiani e – infine – i 230 gruppi spaziali. Per quanto riguarda questi ultimi, illustreremo le modalità generali di derivazione e ne illustreremo un certo numero.

7.1. GRUPPI DEL PUNTO TRIDIMENSIONALI

Nel caso dello spazio bidimensionale abbiamo ricavato innanzitutto i gruppi di rotazioni proprie; abbiamo poi introdotto l’unica operazione impropria in 2D (la linea di simmetria), completando quindi la derivazione di tutti i gruppi di rotazioni proprie e improprie in due dimensioni. Abbiamo poi imposto le limitazioni conseguenti alla natura reticolare degli ornamenti, così ottenendo i dieci gruppi cristallografici del punto (in 2D). Seguiremo anche per lo spazio tridimensionale la stessa strategia di derivazione.

7.1.1. Rotazioni proprie in 3D: gruppi ciclici.

Ai gruppi ciclici di rotazioni attorno ad un punto nello spazio 2D, corrispondono in 3D altrettanti gruppi ciclici di rotazioni attorno ad un asse:

$$C_1 \quad C_2 \quad C_3 \quad C_4 \quad \dots \quad C_n \quad \dots$$

Ad esempio con C_4 indichiamo il gruppo di rotazioni proprie E (identità), R_{90° , R_{180° , R_{270° attorno ad un asse (asse ‘quaternario’).

In generale $R_i R_j = R_j R_i$, ovvero i gruppi ciclici di rotazioni proprie sono commutativi.

7.1.2. Rotazioni proprie in 3D: gruppi diedrici.

La configurazione spaziale rappresentata nella Fig. 28 che segue e corrispondente al gruppo del punto in 2D che abbiamo denotato D_4' ($4mm$) è riportata in sé dalle rotazioni proprie e dalle quattro linee di riflessione. Nello spazio 3D tale configurazione può essere riportata in sé mediante sole operazioni proprie: le rotazioni attorno all'asse 'quaternario' (indicato A_4) e le quattro rotazioni di 180° attorno a quattro assi orizzontali (indicati A_2) disposti, come le linee di riflessione nella configurazione bidimensionale, a intervalli angolari di 45° .

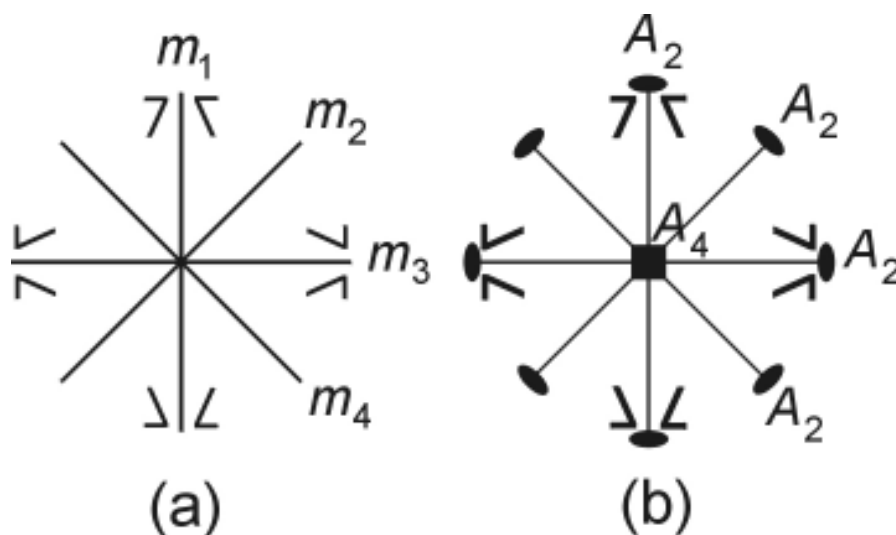


Fig. 28. Dal gruppo del punto D_4' ($4mm$) in 2D al gruppo D_4 (422) in 3D.

Tale configurazione, la cui simmetria denoteremo D_4 , è caratterizzata dalle 8 operazioni proprie qui di seguito elencate e disposte come illustrato nella parte destra della figura:

$$D_4 = E, R_{90^\circ}, R_{180^\circ}, R_{270^\circ}, {}^A R_{180^\circ}, {}^B R_{180^\circ}, {}^C R_{180^\circ}, {}^D R_{180^\circ}.$$

Agli infiniti gruppi $D_1', D_2', D_3', D_4', \dots, D_n', \dots$ corrispondono, in 3D, gli infiniti gruppi diedrici: $D_2, D_3, D_4, \dots, D_n, \dots$ di sole rotazioni proprie. Nell'elenco abbiamo ommesso il gruppo D_1 (E, R_{180°) poiché esso corrisponde al gruppo ciclico C_2 .

7.1.3. Rotazioni proprie in 3D: gruppi di rotazioni proprie dei poliedri regolari.

Si può completare la derivazione di tutti i gruppi di rotazioni proprie in 3D con l'introduzione dei gruppi di rotazioni proprie dei poliedri regolari. A differenza di quanto

accade nelle due dimensioni (esistono infiniti poligoni regolari), ‘...la situazione è del tutto diversa nello spazio tridimensionale: nello spazio non esiste un numero infinito di poliedri regolari; ve ne sono solo cinque, spesso chiamati i ‘solidi platonici’ per la parte di primo piano a loro riservata da Platone nella sua filosofia della natura. Essi sono: il tetraedro regolare, il cubo, l’ottaedro, il dodecaedro (le cui facce sono 12 pentagoni regolari), e l’icosaedro (le cui facce sono venti triangoli equilateri)’ (da [Weyl, La simmetria](#)).

Si hanno solo tre nuovi gruppi. Infatti ottaedro e cubo da una parte, pentagonododecaedro e icosaedro dall’altra sono solidi polari; in ogni coppia di solidi polari a facce dell’uno corrispondono vertici dell’altro e viceversa; qualsiasi rotazione che lasci invariato l’uno lascia invariato anche l’altro. La figura polare del tetraedro è lo stesso tetraedro (si scambiano le posizioni di vertici e facce). Nel seguito sono riportati i cinque poliedri regolari (Fig. 29, 30, 31) con indicazione della posizione degli assi di simmetria (A_n indica un generico asse di ordine n), degli elementi (facce, vertici e spigoli) del poliedro, nonché dell’ordine del corrispondente gruppo di simmetria (numero delle operazioni presenti).

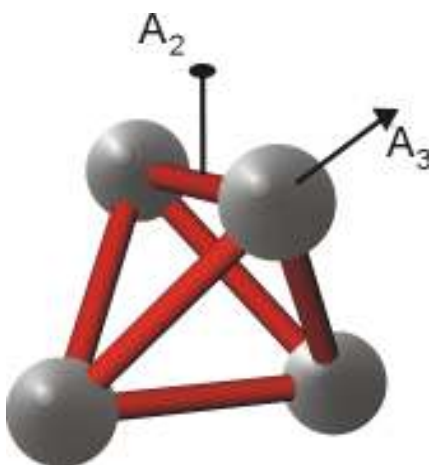


Fig. 29. Il tetraedro con descrizione della disposizione relativa degli assi di ordine 2 e 3.

Tetraedro:	4 facce a triangolo equilatero	Elementi di simmetria: E 4 A_3 3 A_2
	4 vertici	Il gruppo di simmetria è indicato con T
	6 spigoli	(nella notazione di Schoenflies) e ha ordine 12.

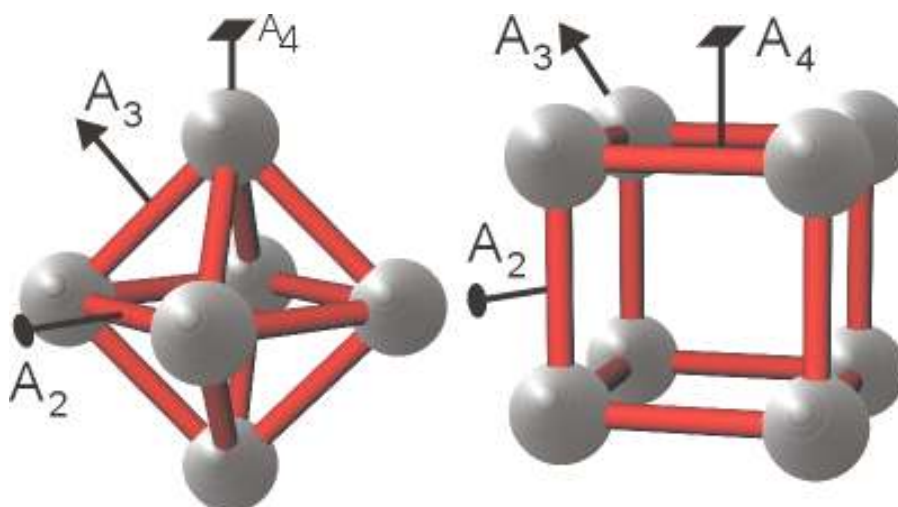


Fig. 30. Ottaedro e cubo con descrizione della disposizione relativa degli assi di ordine 4, 3 e 2.

Ottaedro:	8 facce a triangolo equilatero	Cubo:	8 vertici
	6 vertici		6 facce quadrate
	12 spigoli		12 spigoli

Elementi di simmetria comuni ai due poliedri: E 4 A_3 3 A_4 6 A_2

Il gruppo di simmetria è indicato con O (nella notazione di Schoenflies; talora è indicato con K) e ha ordine 24.

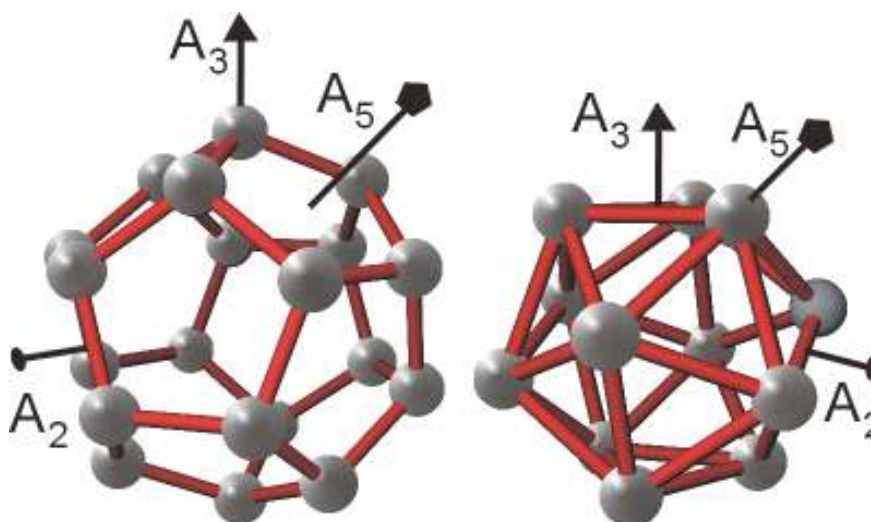


Fig. 31. Dodecaedro e icosaedro con descrizione della disposizione relativa degli assi di ordine 4, 3 e 2.

Dodecaedro:	12 facce a pentagono regolare	Icosaedro:	12 vertici
	20 vertici		20 facce a triangolo equilatero
	30 spigoli		30 spigoli

Elementi di simmetria comuni ai due poliedri: E 6 A_5 10 A_3 15 A_2

Il gruppo di simmetria è indicato con I (nella notazione di Schoenflies; talora è indicato con P) e ha ordine 60.

Si osservi come il numero delle facce F , dei vertici V e degli spigoli S soddisfino la relazione di Eulero: $F + V = S + 2$.

Con l'introduzione dei tre gruppi T , O ed I la derivazione dei gruppi di rotazioni proprie in 3D è completata: C_n , D_n , T , O , I costituiscono l'insieme di tali gruppi.

7.1.4. Operazioni improprie.

Nello spazio bidimensionale la sola operazione impropria è la linea di simmetria. In tre dimensioni si hanno le seguenti operazioni improprie.

La *inversione* rispetto ad un punto: dato un oggetto, l'oggetto inverso si ottiene facendo corrispondere ad ogni punto a coordinate x, y, z , il punto a coordinate $-x, -y, -z$; i e -1 sono i simboli utilizzati per denotare l'inversione nella notazione di Schoenflies e nella notazione internazionale (o cristallografica, o di Mauguin), rispettivamente.

La *riflessione* rispetto a un piano: se il piano è \mathbf{a}, \mathbf{b} l'oggetto riflesso si ottiene facendo corrispondere ad ogni punto a coordinate x, y, z , il punto a coordinate $x, y, -z$; σ e m sono i simboli utilizzati per denotare il piano di riflessione nella notazione di Schoenflies e nella notazione internazionale, rispettivamente.

Le *rotoinversioni*: la operazione di rotoinversione di ordine n è una operazione composta di una rotazione di $2\pi/n$ attorno ad un asse, seguita dall'inversione rispetto ad un punto giacente sull'asse; $-n$ è la notazione utilizzata per indicare il corrispondente elemento di simmetria (notazione internazionale).

Le *rotoriflessioni*: la operazione di rotoriflessione di ordine n è una operazione composta di una rotazione di $2\pi/n$ attorno ad un asse, seguita dalla riflessione nel piano ortogonale all'asse. S_n è la notazione utilizzata per indicare il corrispondente elemento di simmetria (notazione di Schoenflies).

Si può mostrare che la configurazione spaziale che si ottiene operando con un asse di rotoinversione è ottenibile anche operando con un asse di rotoriflessione, anche se i loro ordini sono generalmente diversi. In particolare:

- assi di rotoinversione di ordine n , con n dispari, corrispondono ad assi di rotoriflessione di ordine $2n$;

- assi di rotoinversione di ordine n , con $n = 4m+2$ (ovvero $n = 2, 6, 10, \dots$), corrispondono ad assi di rotoriflessione di ordine $n/2$;
- assi di rotoinversione di ordine n , con $n = 4m$ (ovvero $n = 4, 8, 12, \dots$) coincidono con assi di rotoriflessione dello stesso ordine.

E' pertanto possibile introdurre, accanto alla inversione ed alla riflessione, le sole rotoinversioni, tralasciando le rotoriflessioni. E' questa la scelta effettuata nel sistema di notazione internazionale (o cristallografica, o di Mauguin), nel quale gli assi di rotoinversione (e i relativi gruppi di simmetria) sono indicati $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \dots$. A stretto rigore anche l'inversione in un punto e la riflessione in un piano potrebbero essere tralasciate, poiché esse corrispondono a operazioni di rotoinversione di ordine 1 e 2, rispettivamente. La notazione di Schoenflies (utilizzata dagli spettroscopisti e dai chimici teorici) privilegia invece gli assi di rotoriflessione.

E' importante sottolineare il fatto che tutte le operazioni improprie si possono considerare come prodotto di una rotazione propria e dell'inversione:

$$\sigma = i C_2$$

$$S_n = \sigma C_n = i C_2 C_n = i C_m$$

E' da osservare che non tutti i gruppi impropri contengono l'inversione come operazione di simmetria singolarmente presente. Essa può anche presentarsi come fattore in una operazione composta.

7.1.5. Derivazione dei gruppi impropri.

Siano R_n le rotazioni proprie e S_n le rotazioni improprie nel generico gruppo improprio G . Valgono, ovviamente, le relazioni:

$$R_i R_j = R_k \quad (a)$$

$$S_i S_j = R_k \quad (b)$$

Struttura dei gruppi impropri.

Lemma 1. Ogni gruppo improprio G deve contenere operazioni proprie altrimenti, secondo (b), non sarebbe chiuso.

Lemma 2. Da (a) discende che le operazioni proprie di G , R_1, R_2, R_3, \dots formano gruppo.

Teorema. Se R_1, R_2, \dots, R_n è il sottogruppo di operazioni proprie in G e S è una qualsiasi operazione impropria di G , allora tutte le operazioni di G sono esprimibili come:

$$\begin{matrix} R_1 & R_2 & R_3 & \dots & R_n \\ SR_1 & SR_2 & SR_3 & \dots & SR_n \end{matrix}$$

Infatti anche S^{-1} è in G ed è operazione impropria. Per qualsiasi operazione impropria S_i sarà:

$$S^{-1} S_i = R_j \quad S S^{-1} S_i = S R_j \quad (\text{c. v. d.}).$$

Gruppi impropri con inversione.

La struttura di tali gruppi impropri, aventi come operazione singolarmente presente, è molto semplice:

$$\begin{matrix} R_1 & R_2 & R_3 & \dots & R_n \\ iR_1 & iR_2 & iR_3 & \dots & iR_n \end{matrix}$$

Ogni gruppo proprio G genera un gruppo improprio con inversione.

Gli infiniti gruppi di rotazioni proprie C_n, D_n, T, O, I generano altrettanti gruppi conteneti l'inversione, gruppi che potremmo convenientemente indicare (in attesa di dare le corrispondenti notazioni di Schoenflies ed internazionale):

$$\bar{C}_n \quad \bar{D}_n \quad \bar{T} \quad \bar{O} \quad \bar{I}$$

Gruppi impropri senza inversione.

Consideriamo il gruppo improprio G :

$$\begin{matrix} R_1 & R_2 & R_3 & \dots & R_n \\ SR_1 & SR_2 & SR_3 & \dots & SR_n \end{matrix} \quad (\text{a})$$

Apportiamo in esso la sostituzione, sempre possibile, $S = i R'$. G risulta ora:

$$\begin{matrix} R_1 & R_2 & R_3 & \dots & R_n \\ i R' R_1 & i R' R_2 & i R' R_3 & \dots & i R' R_n \end{matrix}$$

ovvero:

$$\begin{matrix} R_1 & R_2 & R_3 & \dots & R_n \\ i R_1' & i R_2' & i R_3' & \dots & i R_n' \end{matrix} \quad (\text{b})$$

con $R_i' = R' R_i$

Tutte le rotazioni proprie in (b), sole o associate all'inversione, formano un gruppo G:

$$\begin{matrix} R_1 & R_2 & R_3 & \dots & R_n & (c) \\ R_1' & R_2' & R_3' & \dots & R_n' \end{matrix}$$

Infatti, dalla (b) si ha che $iR_i' iR_j' = R_k$, con R_k nella 1^a fila di (b) e anche di (c). D'altra parte $iR_i' iR_j' = R_i'R_j'$, quindi in (c) $R_i'R_j' = R_k$. Il gruppo (c) è quindi chiuso.

Se ne conclude che ogni gruppo improprio G di ordine n senza inversione può essere ricavato da un gruppo proprio **G** di ordine n e contenente un sottogruppo di ordine n/2 (sottogruppo dimezzante), lasciando invariate le operazioni di tale sottogruppo e moltiplicando le operazioni residue per l'inversione.

Ad esempio: il gruppo proprio C_4 (E, R_{90° , R_{180° , R_{270°) ha come sottogruppo dimezzante C_2 (E, R_{180°). Le due operazioni di C_2 costituiscono le operazioni proprie del gruppo improprio che stiamo formando; le due operazioni improprie si ottengono dalle due rotazioni residue in C_4 (R_{90° , R_{270°) moltiplicandole per l'inversione. Il gruppo così ottenuto:

$$\begin{matrix} E & R_{180^\circ} \\ iR_{90^\circ} & iR_{270^\circ} \end{matrix}$$

può essere provvisoriamente indicato, tenuto conto della modalità di derivazione, come C_4C_2 .

In generale, dai già ricordati gruppi propri C_n , D_n , T, O, I, possono essere derivati i seguenti gruppi impropri non contenenti l'inversione come operazione singolarmente presente:

$$\begin{matrix} C_{2n}C_n (n = 1, 2, 3, \dots) \\ D_nC_n (n = 1, 2, 3, \dots) \\ D_{2n}D_n (n = 2, 3, \dots) \\ OT \end{matrix}$$

L'ultimo gruppo è reso possibile dal fatto che il gruppo T delle rotazioni proprie del tetraedro è sottogruppo dimezzante del gruppo O delle rotazioni proprie dell'ottaedro.

7.2. GRUPPI CRISTALLOGRAFICI DEL PUNTO.

L'elenco completo dei gruppi del punto in 3D è qui sotto riportato, utilizzando le notazioni introdotte nel corso della loro derivazione:

C_n ($n = 1, 2, \dots$), D_n ($n = 2, 3, \dots$), T , O , I

\bar{C}_n \bar{D}_n \bar{T} \bar{O} \bar{I}

$C_{2n}C_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$); D_nC_n ($n = 2, 3, \dots$); $D_{2n}D_n$ ($n = 2, 3, \dots$); OT

Il numero di tali gruppi, che ricorrono nello studio delle molecole, si riduce drasticamente se imponiamo la limitazione della compatibilità con strutture periodiche tridimensionali. Già abbiamo visto nello studio delle strutture in 2D che la presenza simultanea della simmetria traslazionale impone delle restrizioni alla simmetria rotazionale: ‘solo punti di rotazione di ordine 1, 2, 3, 4, 6 sono compatibili con le traslazioni reticolari’. Tale limitazione si estende anche alle tre dimensioni, con semplice sostituzione nella espressione tra virgolette del termine assi al termine punti.

I gruppi che si ottengono imponendo tale limitazione, ovvero i gruppi cristallografici del punto (o classi cristalline) sono:

C_n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$), D_n , ($n = 2, 3, 4, 6$), T , O 11 gruppi di rotazioni proprie

$-C_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$), $-D_n$ ($n = 2, 3, 4, 6$), $-T$, $-O$ 11 gruppi impropri con inversione

$C_{2n}C_n$ ($n = 1, 2, 3$), D_nC_n ($n = 2, 3, 4, 6$), $D_{2n}D_n$ ($n = 2, 3$), OT 10 gruppi impropri senza inversione

7.2.1. Notazioni e rappresentazioni grafiche.

Esistono due principali sistemi di notazione per i gruppi del punto, la notazione introdotta da Schoenflies, utilizzata particolarmente da spettroscopisti e chimici teorici, e la notazione internazionale, introdotta da Mauguin ed utilizzata dai cristallografi.

Nel seguito presenteremo i simboli – in ciascuna delle due notazioni – per i soli gruppi cristallografici del punto. Sarà semplice, per il lettore interessato, dedurre la corretta notazione per ogni altro gruppo del punto.

Gruppi C_n , D_n , T , O .

I simboli ora indicati sono quelli utilizzati nella notazione di Schoenflies. Gli elementi di simmetria che caratterizzano i vari gruppi sono gli assi rotazione; essi vengono designati 1, 2, 3, 4, 6 nella notazione internazionale (vedi Fig. 32) e lo stesso simbolo è utilizzato per denotare il corrispondente gruppo ciclico di simmetria. Il generico gruppo diedrico D_n (notazione di Schoenflies) è caratterizzato dalla presenza di un asse di ordine n

e di n assi di ordine 2 disposti, nel piano ortogonale all'asse di ordine n , ad intervalli angolari di $2\pi/2n$.



Fig. 32. Rappresentazione grafica degli assi di rotazione propria di ordine 1, 2, 3, 4 e 6, e corrispondenti simboli nella notazione internazionale.

La notazione internazionale per i quattro gruppi diedrici è: 222, 32, 422, 622. Essi sono rappresentati in Fig. 33.

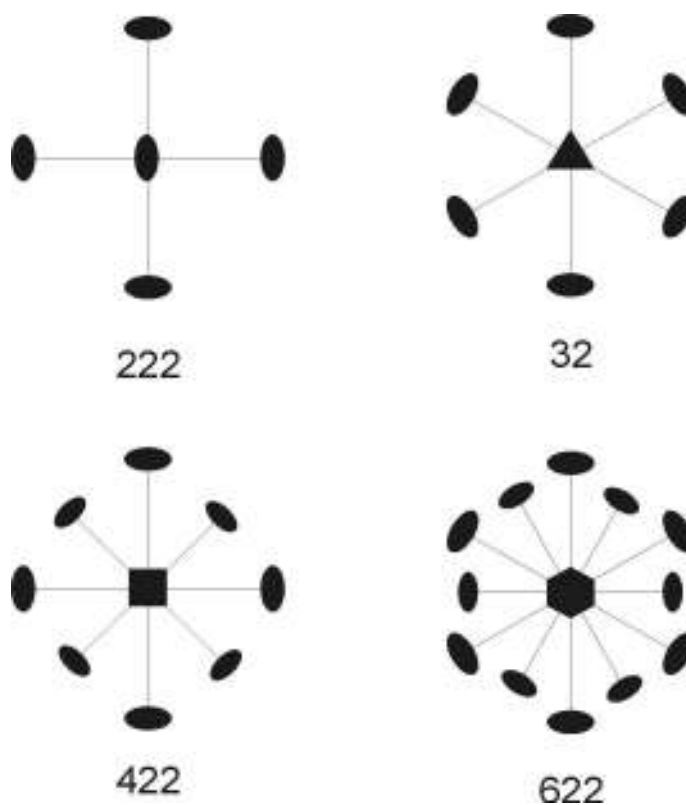


Fig. 33. Rappresentazione grafica della distribuzione degli assi di simmetria nei gruppi 222, 32, 422, 622.

Si osservi la notazione 32 per il gruppo caratterizzato dalla presenza di un asse ternario e tre assi binari nel piano ortogonale; la notazione è semplice ed essenziale, indicando un solo asse binario, poiché le operazioni dell'asse ternario generano

automaticamente gli altri due assi binari. E' opportuno sottolineare la differenza dal caso del gruppo 222: è ben vero che dato un asse di ordine due ed un secondo asse 2 ad esso ortogonale, la presenza di un terzo asse di ordine 2, ortogonale ai precedenti, è necessaria perché l'insieme delle operazioni di simmetria formi gruppo; tuttavia i due assi di ordine 2 ortogonali al primo non sono equivalenti e devono essere indicati nella corrispondente notazione. Tali considerazioni devono essere estese ai gruppi 422 e 622: nel primo gli assi 2 'interni' (Fig. 33) sono equivalenti (appartengono alla stessa classe, nella terminologia della teoria dei gruppi) come sono equivalenti gli assi 'esterni'; nel secondo la terna di assi 2 'interni' (Fig. 33) sono equivalenti, come sono equivalenti gli assi 2 'esterni'. Le due notazioni 422 e 622 sono pertanto pienamente descrittive, pur nella loro essenzialità, dei corrispondenti gruppi di simmetria.

La notazione internazionale per i due gruppi O e T è 432 e 23, rispettivamente. Gli elementi di simmetria rotazionale in O (vedi Fig. 30) sono infatti i tre assi quaternari che passano per vertici opposti dell'ottaedro (o normali a facce opposte del cubo), i quattro assi ternari ortogonali a facce opposte dell'ottaedro (o che passano per vertici opposti del cubo), i sei assi binari che passano per spigoli opposti dell'ottaedro (o del cubo). Gli elementi di simmetria rotazionale in T sono i tre assi binari che passano per spigoli opposti del tetraedro ed i quattro assi ternari, ortogonali alle facce del tetraedro e passanti per i vertici opposti. Disponendo tetraedro ed ottaedro (o cubo) in modo che i quattro assi ternari, elementi di simmetria comuni ai due gruppi T e O, abbiano la stessa orientazione, i tre assi binari del tetraedro sono iso-orientati rispetto ai tre assi quaternari dell'ottaedro (o del cubo). Ricordando che l'ordine dei gruppi T ed O è 12 e 24, rispettivamente, si può concludere che il gruppo T è un sottogruppo dimezzante di O.

Anche in questi casi la notazione internazionale è pienamente descrittiva ed essenziale, una volta che siano state definite le relazioni angolari tra gli assi 2 e 3 nel gruppo del tetraedro e tra gli assi 4, 3 e 2 nel gruppo dell'ottaedro. Nel primo, l'asse 2 e l'asse 3 formano un angolo di $54^{\circ}44'$ (metà dell'angolo 'tetraedrico' $109^{\circ}28'$) e l'applicazione dell'asse ternario genera - dal primo asse 2 - gli altri due assi binari; questi ultimi - a loro volta - generano, dal primo asse 3, gli altri tre assi ternari: 23 è quindi la notazione appropriata per il gruppo ora discusso. Simili considerazioni mostrano che la notazione 432 descrive in maniera appropriata il gruppo delle rotazioni proprie

dell'ottaedro (e del cubo). La rappresentazione grafica della distribuzione degli assi di simmetria nei due gruppi è presentata nella Fig. 34.

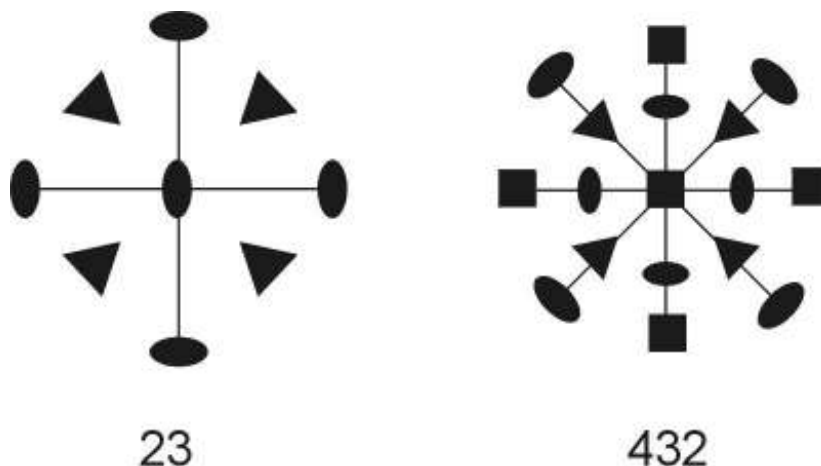


Fig. 34. Rappresentazione grafica della distribuzione degli assi di simmetria nei gruppi 23 (T) e 432 (O).

Gruppi $-C_n$, $-D_n$, $-T$, $-O$.

I gruppi impropri in discussione sono caratterizzati dalla presenza dell'inversione come elemento singolarmente presente. E' opportuno ricordare che le operazioni R_{180° , inversione i , riflessione m in un piano ortogonale all'asse sono operazioni necessariamente compresenti (il prodotto di due di esse genera la terza). Pertanto nei gruppi indicati $-C_2$, $-C_4$, $-C_6$, la combinazione della operazione R_{180° , sempre presente con assi di ordine pari, con l'inversione genera un piano di simmetria ortogonale all'asse. Nella notazione internazionale tali gruppi sono indicati $2/m$, $4/m$, $6/m$ (il piano m al denominatore indica la sua ortogonalità rispetto all'asse); la notazione di Schoenflies per tali gruppi è C_{2h} , C_{4h} , C_{6h} (h per horizontal, rispetto alla verticalità dell'asse). I gruppi $-C_1$ e $-C_3$ avranno notazione internazionale -1 e $\bar{3}$ (simboli degli assi di rotoinversione di ordine 1 e 3, rispettivamente) e notazione di Schoenflies C_i (o S_2) e C_{3i} (o S_6) (S_2 e S_6 sono i simboli degli assi di rotoriflessione di ordine 2 e 6 rispettivamente)..

Nel caso dei gruppi $-D_n$ si avranno non solo piani m ortogonali agli assi principali, ma anche piani m ortogonali agli assi binari: $-D_2$, $-D_4$, $-D_6$ avranno notazione internazionale $2/m\ 2/m\ 2/m$, $4/m\ 2/m\ 2/m$, $6/m\ 2/m\ 2/m$, rispettivamente; la notazione di Schoenflies sarà: D_{2h} , D_{4h} , D_{6h} . $-D_3$ avrà notazione internazionale $\bar{3}2/m$, e notazione di Schoenflies D_{3d} (vedi Fig. 35).

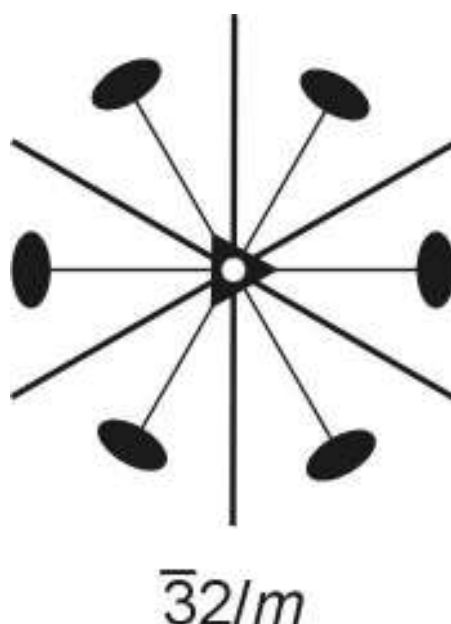


Fig. 35. Rappresentazione grafica della distribuzione degli assi di simmetria nel gruppo $\bar{3}2/m$ (D_{3d}).

Sulla base delle considerazioni precedenti, si possono facilmente derivare le notazioni internazionali per i gruppi -T, -O: $2/m\bar{3}$, $4/m\bar{3}2/m$.

La rappresentazione grafica di ciascuno degli 11 gruppi impropri contenenti l'inversione è facilmente ottenibile da quella degli 11 gruppi propri inserendo un piano di simmetria ortogonale a ciascuno degli assi di ordine 2, 4, 6 e trasformando l'asse ternario in un asse ternario di inversione.

Gruppi $C_{2n}C_n$, D_nC_n , $D_{2n}D_n$, OT.

I gruppi impropri in discussione non contengono l'inversione come operazione singolarmente presente. I gruppi indicati C_2C_1 , C_4C_2 , C_6C_3 corrispondono ad assi di rotoinversione di ordine 2, 4, 6 rispettivamente, ovvero $-2 = m$, -4 , $-6 = 3/m$. La corrispondente notazione di Schoenflies per tali gruppi è: C_h (o C_s , o S_1), S_4 , C_{3h} (o S_3). Nei gruppi D_2C_2 , D_3C_3 , D_4C_4 , D_6C_6 , la combinazione degli assi binari ortogonali all'asse principale con l'inversione genera piani di simmetria paralleli ad esso. Nella notazione internazionale tali gruppi sono indicati come $2mm$, $3m$, $4mm$, $6mm$ (i piani m al 'numeratore' indicano il loro parallelismo con l'asse; per i simboli ora introdotti valgono, *mutatis mutandis*, le stesse considerazioni fatte nel caso dei gruppi 222, 322, 422, 622). La notazione di Schoenflies per tali gruppi è: C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} (v per vertical). La rappresentazione grafica di tali gruppi è riportata nella Fig. 36 (i piani sono indicati con tratto marcato).

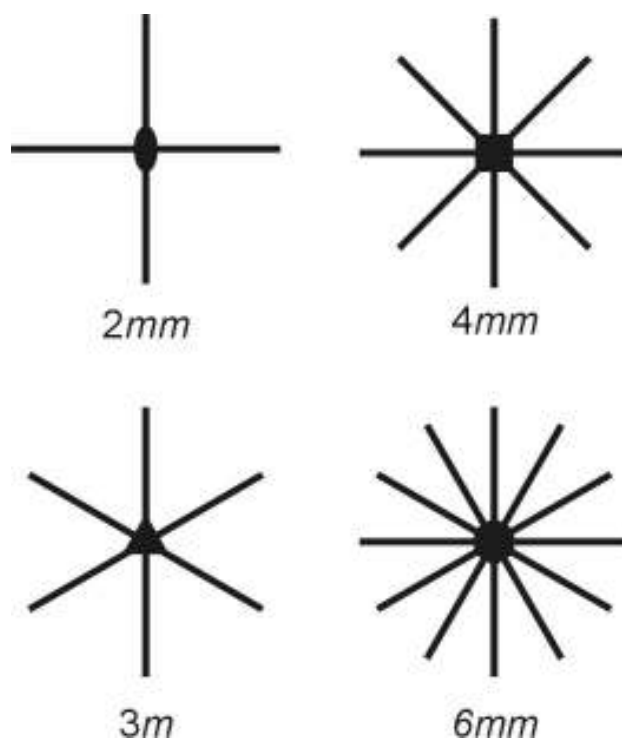


Fig. 36. Distribuzione degli elementi di simmetria nei gruppi $2mm$, $3m$, $4mm$ e $6mm$.

Nei gruppi D_4D_2 , D_6D_3 gli assi quaternario e senario divengono assi -4 e -6 rispettivamente; per quanto riguarda gli assi binari, una classe rimane immutata, l'altra dà origine, combinata con l'inversione, a piani di simmetria. Nella notazione internazionale tali gruppi sono indicati: $\bar{4}2m$, $\bar{6}2m$ (D_{2d} e D_{3d} nella notazione di Schoenflies). La rappresentazione grafica è qui sotto riportata (Fig. 37); i tratti sottili indicano gli assi binari, i tratti marcati indicano i piani di simmetria (si osservi che è anche indicato – per il gruppo $\bar{6}2m$ – il piano di simmetria orizzontale; infatti $-6 = 3/m$).

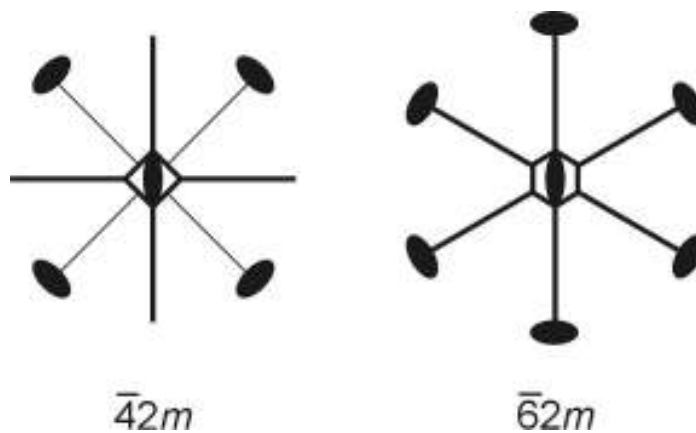


Fig. 37. Distribuzione degli elementi di simmetria nei gruppi $\bar{4}2m$ e $\bar{6}2m$.

Per quanto riguarda il gruppo OT, le operazioni relative all'asse ternario rimangono immutate; l'asse quaternario diventa un asse quaternario di inversione (vedi C_4C_2), gli assi binari danno luogo a piano di simmetria ortogonali ad essi. La notazione internazionale per tale gruppo è $-43m$ (T_d nella notazione di Schoenflies).

Le 32 classi cristalline sono elencate in Tab. 7. La Tabella riporta per ciascun gruppo il simbolo provvisorio, utilizzato nel corso della derivazione, la notazione internazionale e la corrispondente notazione di Schoenflies.

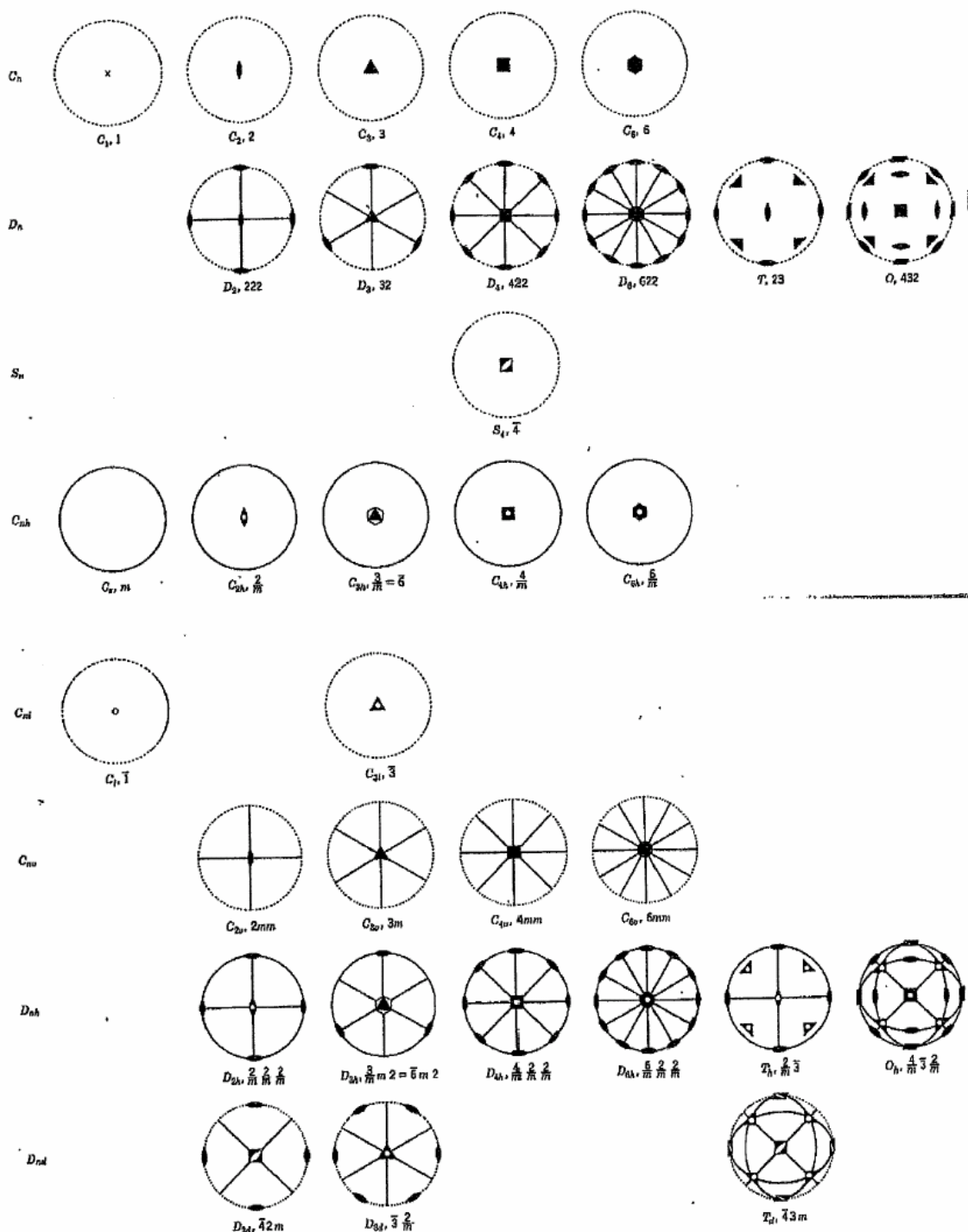
Tab. 7. I 32 gruppi cristallografici del punto in 3D

Simboli provvisori	Notazione internazionale	Notazione di Schoenflies
C_1	1	C_1
C_2	2	C_2
C_3	3	C_3
C_4	4	C_4
C_6	6	C_6
D_2	222	D_2
D_3	32	D_3
D_4	422	D_4
D_6	622	D_6
T	23	T
O	432	O
$-C_1$	$\bar{1}$	$C_i (S_2)$
$-C_2$	$2/m$	C_{2h}
$-C_3$	$\bar{3}$	$C_{3i} (S_6)$
$-C_4$	$4/m$	C_{4h}
$-C_6$	$6/m$	C_{6h}
$-D_2$	$2/m 2/m 2/m$	D_{2h}
$-D_3$	$\bar{3} 2/m$	D_{3d}
$-D_4$	$4/m 2/m 2/m$	D_{4h}
$-D_6$	$6/m 2/m 2/m$	D_{6h}
$-T$	$2/m \bar{3} (m\bar{3})$	T_h
$-O$	$4/m \bar{3} 2/m$	O_h
C_2C_1	m	$C_h (S_1, C_s)$
C_4C_2	$\bar{4}$	S_4
C_6C_3	$\bar{6} (3/m)$	$C_{3h} (S_3)$

D_2C_2	$2mm$	C_{2v}
D_3C_3	$3m$	C_{3v}
D_4C_4	$4mm$	C_{4v}
D_6C_6	$6mm$	C_{6v}
D_4D_2	$\bar{4} 2 m$	D_{2d}
D_6D_3	$\bar{6} 2 m$	D_{3v}
OT	$\bar{4} 3 m$	T_d

Tab. 8. Distribuzione delle 32 classi cristalline nei sette sistemi cristallografici.

	C_n	$-C_n$	D_n	$-D_n$	$C_{2n}C_n$	D_nC	$D_{2n}D_n$
Sistema triclino	1	-1					
Sistema monoclinico	2	$2/m$			$m (\bar{2})$		
Sistema rombico			222	$2/m2/m2/m$		$2mm$	
Sistema tetragonale	4	$4/m$	422	$4/m2/m2/m$	$\bar{4}$	$4mm$	$\bar{4} 2m$
Sistema trigonale	3	$\bar{3}$	32	$\bar{3} 2/m$		$3m$	
Sistema esagonale	6	$6/m$	622	$6/m2/m2/m$	$\bar{6}$	$6mm$	$\bar{6} 2m$
Sistema cubico	23	$2/m \bar{3}$	432	$4/m \bar{3} 2/m$			$\bar{4} 3m$



7.3. I 14 RETICOLI BRAVAISIANI

La Tab. 8 elenca le 32 classi cristalline ripartendole in sette distinti sistemi: il sistema triclino, formato dai gruppi caratterizzati dalla presenza di un asse di ordine 1 (1 e -1); il monoclinico, formato dai gruppi caratterizzati dalla presenza di un asse di ordine 2 (2, -2=m,

2 e -2 iso-orientati); il rombico (o ortorombico) caratterizzato dalla presenza di tre assi di ordine 2 ortogonali tra loro; il tetragonale caratterizzato dalla presenza di un asse di ordine 4; il trigonale, caratterizzato dalla presenza di un asse di ordine 3, l'esagonale, caratterizzato dalla presenza di un asse di ordine 3; il cubico, caratterizzato dalla presenza di quattro assi di ordine 3, orientati secondo le diagonali di un cubo.

La suddivisione delle classi cristalline nei sette sistemi è di grande utilità per la discussione dei vincoli che la simmetria rotazionale impone ai tipi di reticolo con essa compatibili. Per la derivazione dei possibili tipi di reticolo ci saranno utili i risultati ottenuti nella derivazione dei reticoli nello spazio bidimensionale. Invero ogni reticolo tridimensionale può ben essere descritto come costruito sulla base di un reticolo bidimensionale (vettori base **a**, **b**), che si ripete secondo un terzo vettore **c**. Nelle due dimensioni sono possibili cinque tipi di reticolo; occorrerà vedere come 'staccare' i diversi tipi di reticolo così da rispettare le diverse possibili simmetrie rotazionali in 3D.

7.3.1. Sistema triclinico.

Le simmetrie 1 e -1 sono compatibili con il più generale tipo di reticolo, costruito a partire dal più generale tipo di reticolo bidimensionale ($a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$), ripetuto secondo un vettore **c** (non giacente nel piano **a**, **b**), di modulo e direzione qualsiasi, a costruire un reticolo caratterizzato, in generale, dalla metrica $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. E' opportuno ricordare che ogni reticolo in 3D è inerentemente centrosimmetrico (per ogni generico vettore **t** si ha il vettore $-\mathbf{t}$). Il reticolo 'triclinico' ora illustrato, compatibile con le simmetrie 1 e -1 , ha simmetria -1 .

7.3.2. Sistema monoclinico.

Il più generale tipo di reticolo in 2D possiede simmetria rotazionale 2 (punti di rotazione di ordine 2); se tale tipo di reticolo (vettori di base **t**₁ e **t**₂) è ripetuto secondo un vettore **t**₃ = **t**_n (indicheremo anche nel seguito con **t**_n un vettore ortogonale al piano individuato da **t**₁ e **t**₂) l'allineamento dei punti di rotazione di ordine 2 consente la presenza di un asse di ordine 2: il reticolo è quindi compatibile con le simmetrie 2, m (-2) e $2/m$ del sistema monoclinico (il reticolo ha ovviamente simmetria $2/m$).

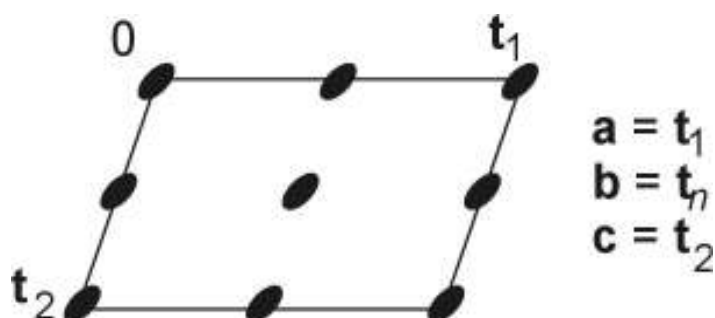


Fig. 38. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_n$. Reticolo P .

Poiché, nel sistema monoclinico, l'asse di ordine 2 (sia esso 2 o -2) si assume generalmente come asse \mathbf{b} , esso viene fatto coincidere con il vettore \mathbf{t}_n . La cella elementare del reticolo così costruito ha punti reticolari solo ai vertici della cella (reticolo primitivo P) e la seguente metrica:

$$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ.$$

Come sappiamo i punti di rotazione di ordine 2 ricorrono non solo in corrispondenza dei punti reticolari ma anche in altri punti (a metà dei lati di ogni maglia ed al centro della maglia stessa), come indicato nella Fig. 39. Ciò rende possibile l'allineamento verticale dei punti di rotazione anche con traslazioni \mathbf{t}_3 che non siano ortogonali al piano $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2$, purché esse abbiano componenti orizzontali $\mathbf{t}_1/2$ o $\mathbf{t}_2/2$ o $(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2$. I tre distinti casi sono illustrati nelle Figure 39, 40, 41 che seguono.

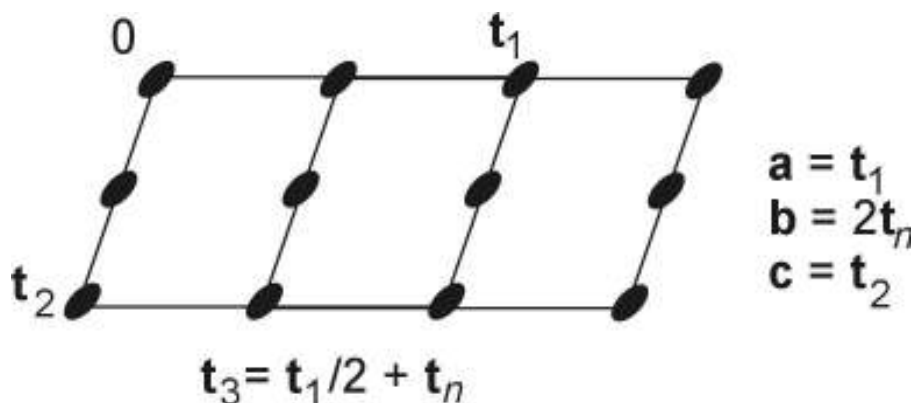


Fig. 39. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/2 + \mathbf{t}_n$. Reticolo C .

Con $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/2 + \mathbf{t}_n$, la disposizione relativa degli strati 1 e 2 è illustrata in Fig. 39; ripetendo la traslazione \mathbf{t}_3 , lo strato 3 si colloca direttamente sopra lo strato 1. Con la scelta assiale indicata in Figura la cella risultante ha la stessa metrica di quella del reticolo

primitivo, ma presenta punti reticolari non solo ai vertici ma anche sulla coppia di facce parallele al piano **a, b** (reticolo *C* centrato).

Con $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_2/2 + \mathbf{t}_n$, la disposizione relativa degli strati 1 e 2 è illustrata nella Fig. 40; ripetendo la traslazione \mathbf{t}_3 , lo strato 3 si colloca direttamente sopra lo strato 1. Con la scelta assiale indicata in Fig. 40 la cella risultante ha la stessa metrica di quella del reticolo primitivo, ma presenta punti reticolari non solo ai vertici ma anche sulla coppia di facce parallele al piano **a, b** (reticolo *C* centrato).

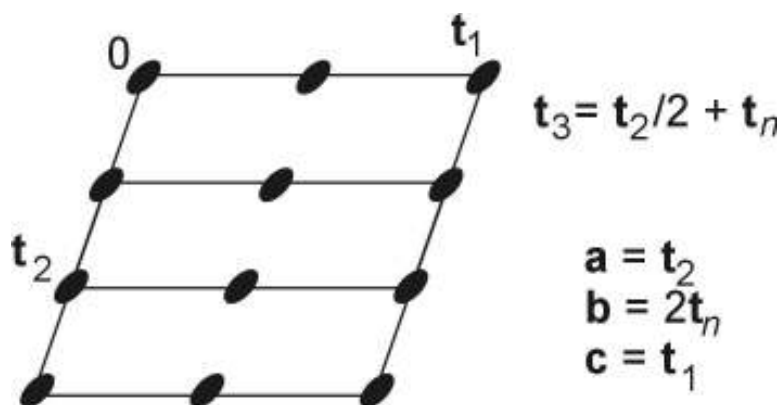


Fig. 40. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_2/2 + \mathbf{t}_n$. Reticolo *C*.

Con $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$, la disposizione relativa degli strati 1 e 2 è illustrata nella Fig. 41; ripetendo la traslazione \mathbf{t}_3 , lo strato 3 si colloca direttamente sopra lo strato 1. Con la scelta assiale indicata in Fig. 41 la cella risultante ha la stessa metrica di quella del reticolo primitivo, ma presenta punti reticolari non solo ai vertici ma anche sulla coppia di facce parallele al piano **a, b** (reticolo *C* centrato).

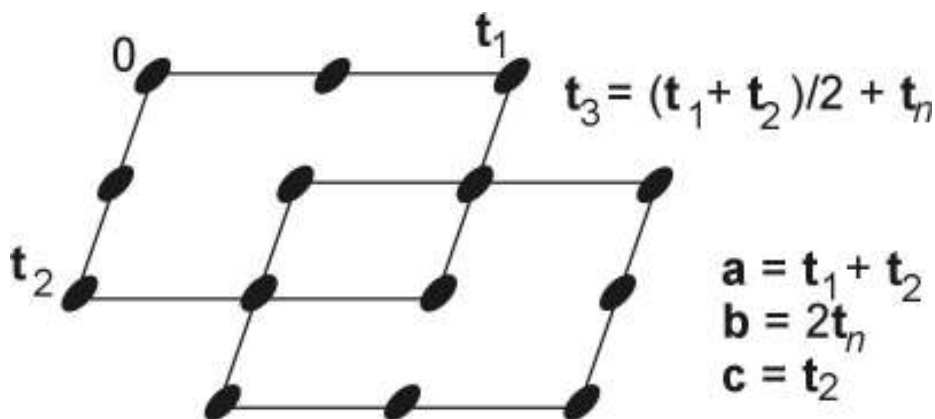


Fig. 41. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$. Reticolo *C*.

7.3.3. Sistema rombico.

I reticoli compatibili con le simmetrie 222 , $2mm$ e $2/m\ 2/m\ 2/m$ possiedono, ovviamente, simmetria $2/m\ 2/m\ 2/m$ e sono ottenibili a partire da ognuna delle classi indicate. La nostra derivazione sarà condotta ricercando i tipi di reticolo tridimensionale compatibili con la simmetria puntuale $2mm$. In 2D celle rettangolari semplici (p) e celle rettangolari centrate (c) presentano punti di rotazione di ordine 2 e due linee di riflessione ortogonali passanti per essi. Consideriamo innanzitutto il reticolo bidimensionale semplice (vettori base \mathbf{t}_1 e \mathbf{t}_2); se esso è ripetuto secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_n$ l'allineamento degli elementi di simmetria (punti di rotazione 2 e linee di riflessione) consente il dispiegarsi della simmetria $2mm$ (Fig. 42). La cella del reticolo tridimensionale così ottenuto presenta punti reticolari solo ai vertici (reticolo P), con metrica:

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

L'esame della Fig. 42 mostra che l'allineamento degli elementi di simmetria ricorre anche con traslazioni \mathbf{t}_3 che non siano ortogonali al piano $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2$, purché esse abbiano componenti orizzontali $\mathbf{t}_2/2$ o $\mathbf{t}_1/2$ o $(\mathbf{t}_1+\mathbf{t}_2)/2$. Con $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_2/2 + \mathbf{t}_n$, la disposizione relativa degli strati 1 e 2 è illustrata in Fig. 43; ripetendo la traslazione \mathbf{t}_3 , lo strato 3 si colloca direttamente sopra lo strato 1. Con la scelta assiale indicata in Fig. 43 la cella risultante ha la stessa metrica di quella del reticolo primitivo, ma presenta punti reticolari non solo ai vertici ma anche sulla coppia di facce parallele al piano \mathbf{a}, \mathbf{b} (reticolo C centrato). Lo stesso tipo di reticolo si ottiene, con opportuna scelta assiale, anche applicando la traslazione $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/2 + \mathbf{t}_n$.

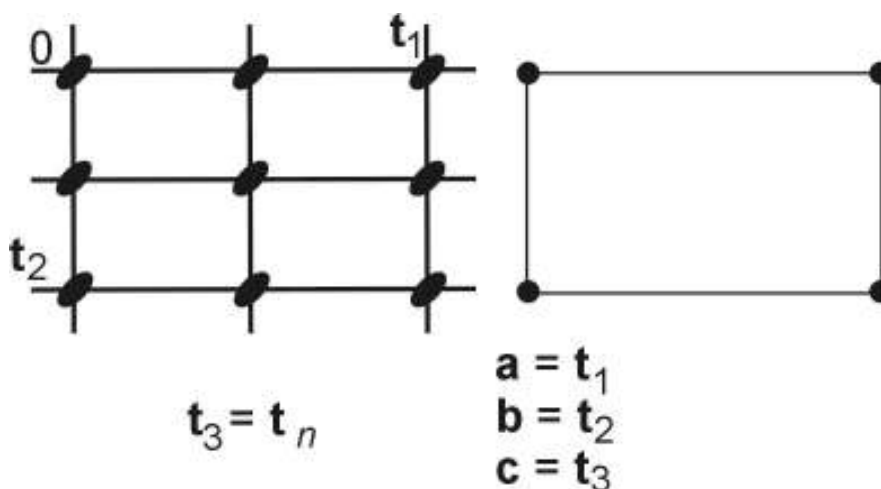


Fig. 42. Reticolo rombico P . In alto si ha la distribuzione degli elementi di simmetria, in basso sono indicati i punti reticolari. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_n$.

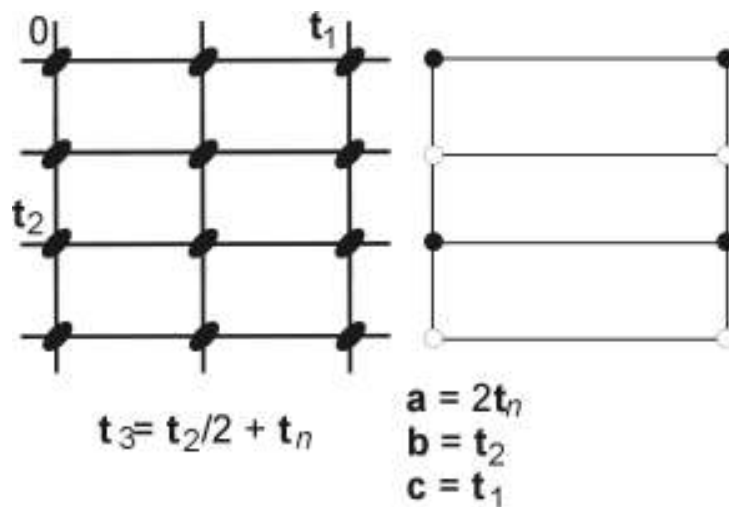


Fig. 43. Reticolo rombico C. In alto si ha la distribuzione degli elementi di simmetria, in basso sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni negli strati dispari, cerchi vuoti negli strati pari). Gli strati si succedono secondo un vettore $t_3 = t_2/2 + t_n$.

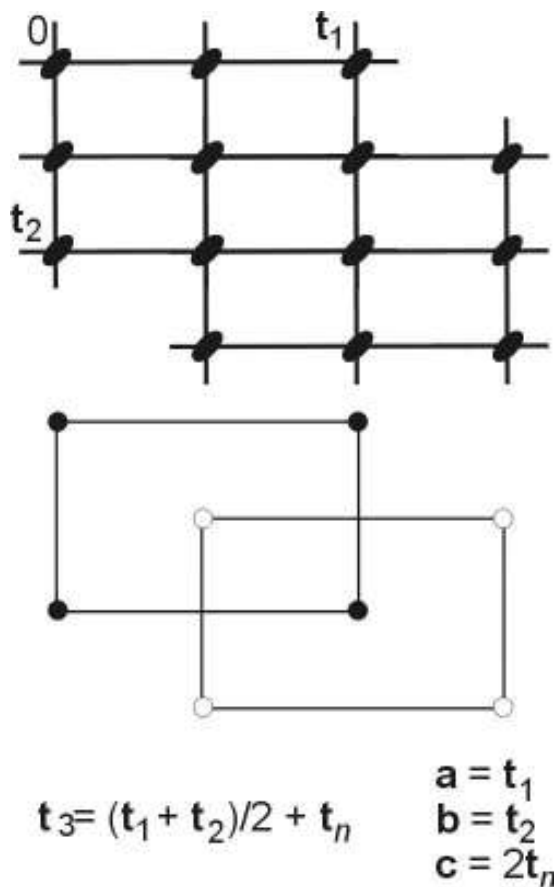


Fig. 44. Reticolo rombico I. In alto si ha la distribuzione degli elementi di simmetria, in basso sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni negli strati dispari, cerchi vuoti negli strati pari). Gli strati si succedono secondo un vettore $t_3 = (t_1 + t_2)/2 + t_n$.

Con $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$, la disposizione relativa degli strati 1 e 2 è illustrata in Fig. 44; ripetendo la traslazione \mathbf{t}_3 , lo strato 3 si colloca direttamente sopra lo strato 1. Con la scelta assiale indicata in Fig. 44 la cella risultante ha la stessa metrica di quella del reticolo primitivo, ma presenta punti reticolari non solo ai vertici ma anche al centro della cella (reticolo *I* centrato).

Consideriamo ora il reticolo bidimensionale rettangolare centrato (con vettori di base \mathbf{t}_1 e \mathbf{t}_2). Se esso viene ripetuto secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_n$, oppure secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$, si ottiene, operando in entrambi i casi secondo la scelta assiale $\mathbf{a} = \mathbf{t}_1$, $\mathbf{b} = \mathbf{t}_2$, $\mathbf{c} = \mathbf{t}_n$, il reticolo *C* centrato già ritrovato in precedenza.

Se esso viene invece ripetuto secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/2 + \mathbf{t}_n$ la disposizione relativa degli strati 1 e 2 è quella illustrata in Fig. 45; ripetendo la traslazione \mathbf{t}_3 , lo strato 3 si colloca direttamente sopra lo strato 1. Con la scelta assiale indicata in Fig. 45 la cella risultante ha la stessa metrica di quella del reticolo primitivo, ma presenta punti reticolari non solo ai vertici ma anche al centro di ogni faccia (reticolo *F* centrato). Lo stesso tipo di reticolo si ottiene, con opportuna scelta assiale, anche applicando la traslazione $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_2/2 + \mathbf{t}_n$.

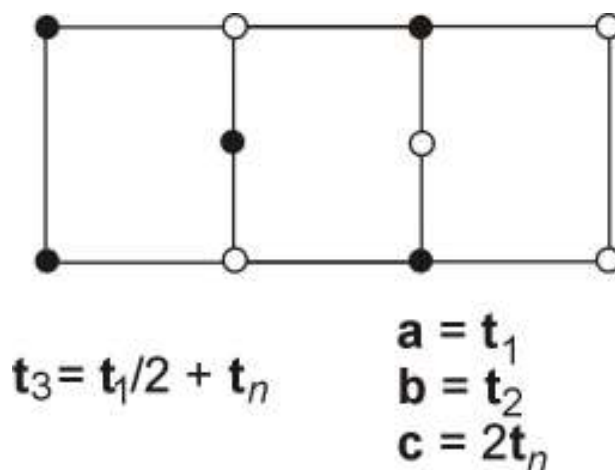


Fig. 45. Reticolo rombico *F*. Sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni negli strati dispari, cerchi vuoti negli strati pari). Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/2 + \mathbf{t}_n$.

7.3.4. Sistema tetragonale.

Nello spazio bidimensionale il punto di rotazione di ordine 4 è compatibile con il reticolo a maglia quadrata. Se tale reticolo (vettori di base \mathbf{t}_1 e \mathbf{t}_2) è ripetuto secondo un

vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_n$ l'allineamento dei punti di rotazione di ordine 4 consente la presenza di assi 'quaternari'. Poiché, nel sistema tetragonale, l'asse di ordine 4 si assume generalmente come asse \mathbf{c} , esso viene fatto coincidere con il vettore \mathbf{t}_n . La cella elementare del reticolo così costruito ha punti reticolari solo ai vertici della cella (reticolo primitivo P) e la seguente metrica:

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

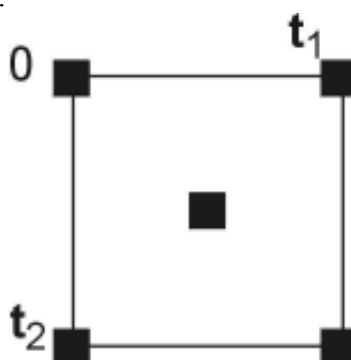


Fig. 46. Distribuzione dei punti di rotazione di ordine 4 nella maglia 'quadrata'.

L'esame della Fig. 46 mostra che l'allineamento dei punti di rotazione di ordine 4 ricorre anche con traslazione $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$. Con tale traslazione la disposizione relativa dei punti reticolari degli strati 1 e 2 è illustrata nella Fig. 47; ripetendo la traslazione \mathbf{t}_3 , lo strato 3 si colloca direttamente sopra lo strato 1. Con la scelta assiale indicata in Fig. 47 la cella risultante ha la stessa metrica di quella del reticolo primitivo, ma presenta punti reticolari non solo ai vertici ma anche al centro della cella (reticolo I centrato).

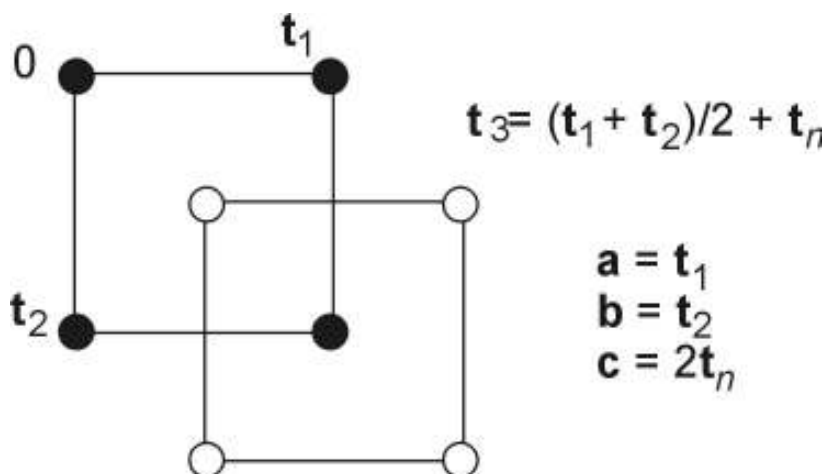


Fig. 47. Reticolo tetragonale I . Sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni negli strati dispari, cerchi vuoti negli strati pari). Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$.

7.3.5. Sistema trigonale.

Nello spazio bidimensionale il punto di rotazione di ordine 3 è compatibile con il reticolo a losanga (angolo di 120°). Se tale reticolo (vettori di base \mathbf{t}_1 e \mathbf{t}_2) è ripetuto secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_n$ l'allineamento dei punti di rotazione di ordine 3 consente la presenza di assi 'ternari'. Poiché, nel sistema trigonale, l'asse di ordine 3 si assume generalmente come asse \mathbf{c} , esso viene fatto coincidere con il vettore \mathbf{t}_n . La cella elementare del reticolo così costruito ha punti reticolari solo ai vertici della cella (reticolo primitivo P) e la seguente metrica:

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

L'esame della Fig. 48 mostra che l'allineamento dei punti di rotazione di ordine 3 ricorre anche con traslazione $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/3 + 2\mathbf{t}_2/3 + \mathbf{t}_n$. (oppure $\mathbf{t}_3 = 2\mathbf{t}_1/3 + \mathbf{t}_2/3 + \mathbf{t}_n$). Con tale traslazione la disposizione relativa dei punti reticolari degli strati 1 (cerchi neri), 2 (cerchi rossi), 3 (cerchi verdi) è illustrata nella Fig. 49; ripetendo ancora una volta la traslazione \mathbf{t}_3 , lo strato 4 si colloca direttamente sopra lo strato 1. Con la scelta assiale indicata in Fig. 49 la cella risultante ha la stessa metrica di quella del reticolo primitivo, ma presenta punti reticolari non solo ai vertici ma anche lungo la diagonale lunga della cella, a $1/3$ e $2/3$ di essa (reticolo R centrato).

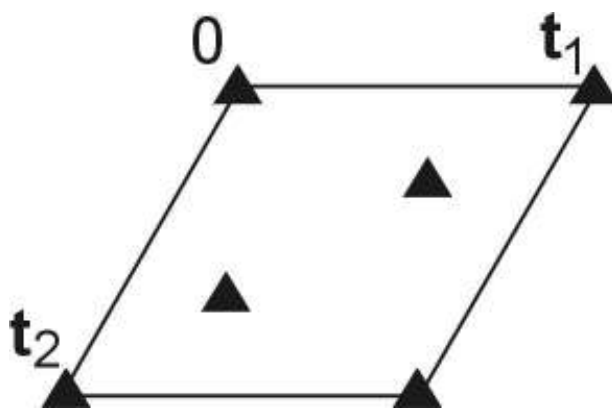


Fig. 48. Distribuzione dei punti di rotazione di ordine 3 nella maglia a losanga.

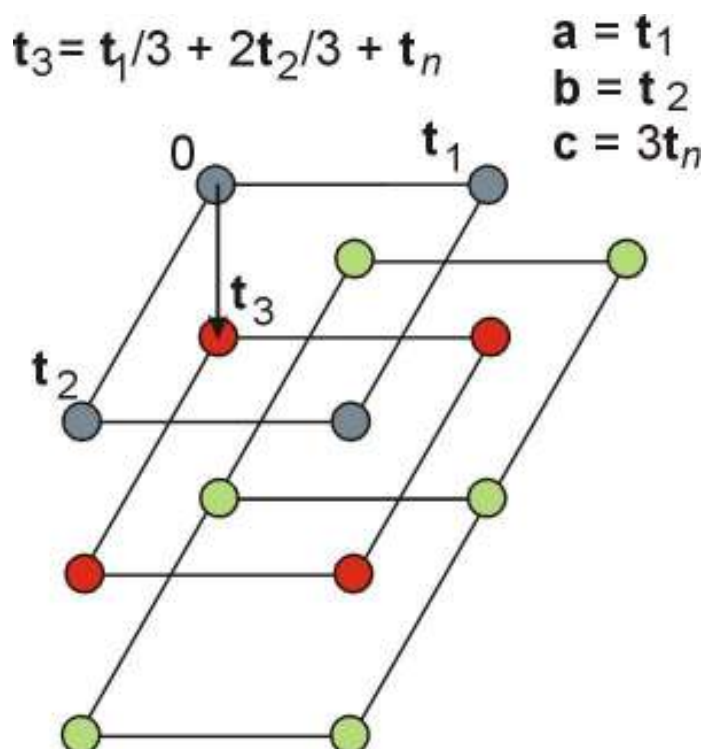


Fig. 49. Reticolo trigonale R . Sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni nello strato 1, rossi nello strato 2, verdi nello strato 3). Gli strati si succedono secondo un vettore $t_3 = t_1/3 + 2t_2/3 + t_n$.

La cella nel reticolo R è una cella ‘trippla’. Come in tutti i casi precedenti di celle multiple, si può scegliere una cella semplice per descrivere il reticolo in oggetto; ovvero la scelta della cella multipla è di convenienza, è la scelta di quella cella che, con la sua metrica, più immediatamente esprime le proprietà di simmetria del reticolo. Nel caso presente la corrispondente cella semplice è quella in cui i tre vettori base sono il vettore t_3 e i due altri vettori che da esso si ottengono per azione dell’asse ternario. La cella semplice risultante è romboedrica (ciò spiega anche la notazione R usata per la corrispondente cella multipla) definita dalla metrica $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

7.3.6. Sistema esagonale.

Nello spazio bidimensionale il punto di rotazione di ordine 6 è compatibile con il reticolo a losanga già incontrato (angolo di 120°). Abbiamo anche visto che punti di rotazione di ordine 6 ricorrono soltanto ai vertici della cella elementare. Pertanto c’è un solo modo di ripetere il reticolo bidimensionale (vettori di base t_1 e t_2) in modo che l’allineamento dei punti di rotazione di ordine 6 consenta la presenza di assi ‘senari’,

ovvero con una traslazione $t_3 = t_n$. Assumendo l'asse di ordine 6 asse c , esso viene fatto coincidere con il vettore t_n . La cella elementare del reticolo così costruito ha punti reticolari solo ai vertici della cella (reticolo primitivo P) e la seguente metrica: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Tale reticolo P non è nuovo; infatti esso è già stato incontrato nella nostra presentazione dei reticoli del sistema trigonale.

7.3.7. Sistema cubico.

La simmetria 23 è la simmetria comune ai cinque gruppi del sistema cubico. La distribuzione degli assi binari e degli assi ternari è illustrata nella Fig. 34. In assenza dei vincoli imposti dagli assi ternari, ovvero in presenza dei soli assi binari del gruppo 222, i tipi di reticolo compatibili sarebbero quelli del sistema cubico, ovvero P , C , I , F con metrica: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La presenza degli assi ternari impone innanzitutto la metrica $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; in secondo luogo esclude la possibilità di un reticolo C centrato, ovvero con centratura di una sola coppia di facce. Pertanto i tre possibili reticoli del sistema cubico sono: P , I , F . I due reticoli I ed F possono essere descritti – invece che con cella doppia e quadrupla, rispettivamente – con celle semplici, romboedrica con angolo di $109^\circ 28'$ l'una, romboedrica con angolo di 60° l'altra.

I quattordici tipi di reticolo sono enumerati nella Tabella 9.

Tab. 9. I quattordici reticoli bravaisiani.

Sistema triclinico	P			
Sistema monoclinico	P	C		
Sistema rombico	P	C	I	F
Sistema tetragonale	P	I		
Sistema trigonale	P	R		
Sistema esagonale	(P)			
Sistema cubico	P	I	F	

7.4. I GRUPPI SPAZIALI

La parte di cristallografia geometrica di cui affronteremo lo studio in queste lezioni riguarderà esclusivamente i gruppi spaziali. Assumeremo come già noti ed assimilati i

concetti relativi alle classi cristalline ed ai reticoli bravaisiani, concetti il cui studio è stato affrontato in precedenza.

Anche l'argomento relativo ai gruppi spaziali è già stato toccato nel corso di Mineralogia e più volte sono stati incontrati i simboli di vari gruppi spaziali nello studio di importanti minerali delle rocce. Avrete certamente appreso che l'olivina cristallizza nel gruppo spaziale $Pmcn$; che i pirosseni possono presentare diversi gruppi spaziali: $Pbca$ (ad esempio enstatite), $C2/c$ (es. diopside), $P2_1/c$ (es. clinoferrosilite); che il quarzo ha gruppo spaziale $P3_12$ oppure $P3_22$ (in relazione di enantiomorfismo). Sarà nostro scopo, in queste lezioni, di fornire gli elementi sufficienti a comprendere il significato di tali simboli.

Sono nozioni saldamente acquisite nel corso di Mineralogia:

1) che sulla base dello studio morfologico, e più in generale dello studio delle diverse proprietà fisiche, i cristalli possono essere raggruppati in 32 classi, i gruppi cristallografici del punto;

2) che i cristalli hanno natura reticolare, sono caratterizzati cioè dalla ripetizione periodica, secondo tre vettori fondamentali, di determinate unità strutturali, e che sono possibili 14 distinti tipi di reticolo, i reticoli bravaisiani.

Tali nozioni sono riportate, riassuntivamente, nella Tabella 10 che mostra le relazioni esistenti tra classi cristalline e reticoli bravaisiani, raggruppando le classi cristalline nei sette sistemi ed indicando, per ciascun sistema, i reticoli compatibili con le relative classi.

È opportuno, prima di procedere, richiamare ancora una volta la distinzione tra struttura e reticolo, utilizzando un esempio illustrativo dei due concetti nello spazio bidimensionale. La Fig. 50c illustra una struttura bidimensionale ottenuta ripetendo, secondo le traslazioni del reticolo (Fig. 50b), il motivo riportato in Fig. 50a. Tale motivo possiede due linee di simmetria (piani di simmetria nelle tre dimensioni) e può immaginarsi ottenuto dall'unità fondamentale (unità asimmetrica) mediante gli operatori (o elementi di simmetria) "linee di simmetria". Il passaggio dal reticolo alla struttura (o viceversa) si effettua sostituendo a ciascun punto reticolare il motivo (o viceversa).

Tab. 10.

Sistema cristallino	Tipi reticolo	di Classi cristalline	Gruppi spaziali bravaisiani
triclino	P	$1, \bar{1}$	$1 \times 2 = 2$
monoclino	P, C	$2, m, 2/m$	$2 \times 3 = 6$
ortorombico	P, I, F, C	$222, 2mm, 2/m2/m2/m$	$4 \times 3 = 12$
tetragonale	P, I	$4, \bar{4}, 4/m,$ $422, 4mm, \bar{4}2m, 4/m2/m2/m$	$2 \times 7 = 14$
trigonale	P, R	$3, \bar{3},$ $32, 3m, \bar{3}2/m$	$2 \times 5 = 10$
esagonale	P	$6, \bar{6}, 6/m,$ $622, 6mm, \bar{6}2m, 6/m2/m2/m$	$1 \times 7 = 7$
cubico	P, I, F	$23, 2/m\bar{3},$ $432, \bar{4}3m, 4/m\bar{3}2/m$	$3 \times 5 = 15$
			66

È ben comprensibile sulla base di queste considerazioni, che riflettono il punto di vista di Bravais, perché nei diversi sistemi, mentre i reticoli presentano la massima simmetria possibile (1), si presenti anche tutta una serie di più basse simmetrie (classi meroedriche). Tale abbassamento di simmetria, rispetto a quella propria del reticolo, è conseguente alla sostituzione dei punti reticolari (oggetti totalsimmetrici) con motivi strutturali di più bassa simmetria.

Queste considerazioni, inoltre, ci conducono direttamente alla derivazione dei gruppi spaziali simmorfici o, come altrimenti si denominano, bravaisiani. Ricordiamo che con gruppo spaziale indichiamo l'insieme di tutte le operazioni che riportano in sé una struttura tridimensionale periodica: operazioni rotazionali (in senso lato, operazioni connesse ad assi di rotazione o di rotoinversione), traslazionali e composte. Da un diverso, ma ugualmente valido, punto di vista, il gruppo spaziale genera, a partire dall'unità fondamentale (la singola unità asimmetrica) l'intera struttura.

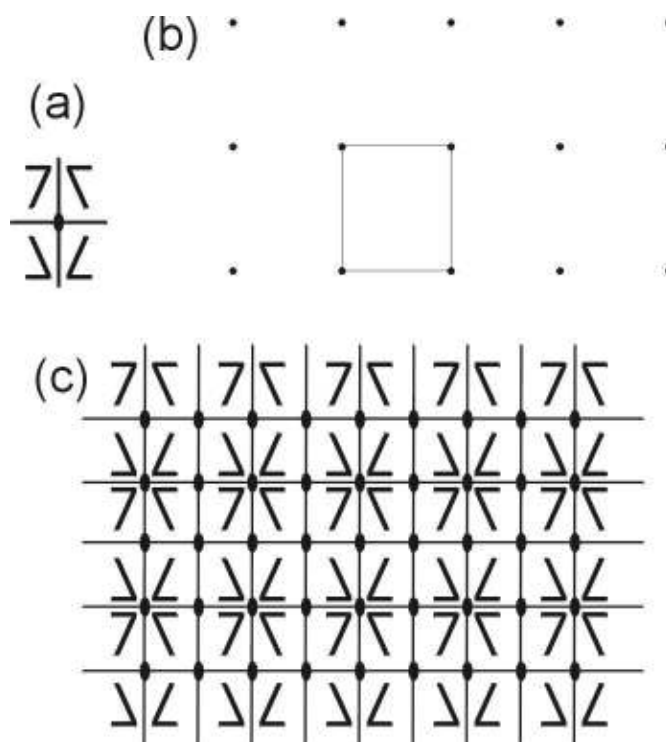


Fig. 50.

Utilizzando l'esempio di Fig. 50, costituiscono il gruppo spaziale le infinite traslazioni reticolari, le infinite riflessioni, e le conseguenti operazioni composte, che riportano in sé la struttura. Diversamente possiamo anche dire che le infinite operazioni di gruppo spaziale generano, a partire da una singola unità asimmetrica, l'intera struttura. L'esempio della Fig. 50 può, secondo il punto di vista bravaisiano, essere generalizzato nello schema di Fig. 51, esattamente analogo a quello presentato in Fig. 15 per i gruppi del piano:

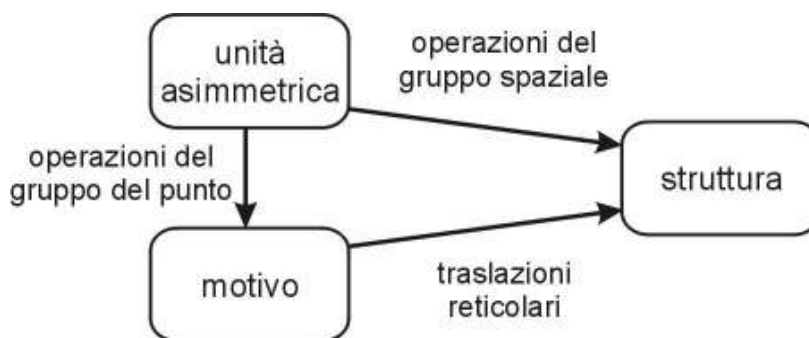


Fig. 51.

L'esame di tale schema mostra che il gruppo spaziale può ottenersi dalla semplice combinazione della classe cristallina con il reticolo, o i reticoli, con essa compatibili.

Ad es. la ripetizione, secondo le traslazioni di un reticolo rombico P , di un motivo a simmetria $2mm$ (corrispondente, nelle tre dimensioni, all'esempio della Fig. 50), darà luogo ad una struttura il cui gruppo spaziale può convenientemente indicarsi $P2mm$. Qualora lo stesso motivo, o comunque un motivo a simmetria $2mm$, fosse ripetuto secondo le traslazioni di un reticolo rombico C , I o F centrato, si otterrebbero tre strutture di gruppo spaziale $C2mm$, $I2mm$ o $F2mm$ rispettivamente.

La Tabella 10 riporta nell'ultima colonna il numero di gruppi spaziali ottenibili, in ciascun sistema, secondo tale semplice composizione. Il totale dei gruppi spaziali così ottenuti non esaurisce i gruppi spaziali simmorfici. Esiste, infatti, nel caso di alcune particolari simmetrie, una duplice possibilità di combinazione con i reticoli compatibili. Consideriamo, ad esempio, la classe di simmetria $3m$. Potremmo combinare tale simmetria con un reticolo esagonale (o, detto più concretamente, potremmo inserire un motivo a simmetria $3m$ in un reticolo esagonale) in due modi distinti: disponendo i piani di simmetria ortogonalmente ai vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} ed $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, ovvero parallelamente a tali vettori, come illustrato nella Fig. 52. I due gruppi spaziali corrispondenti sono designati $P3m1$ e $P31m$.

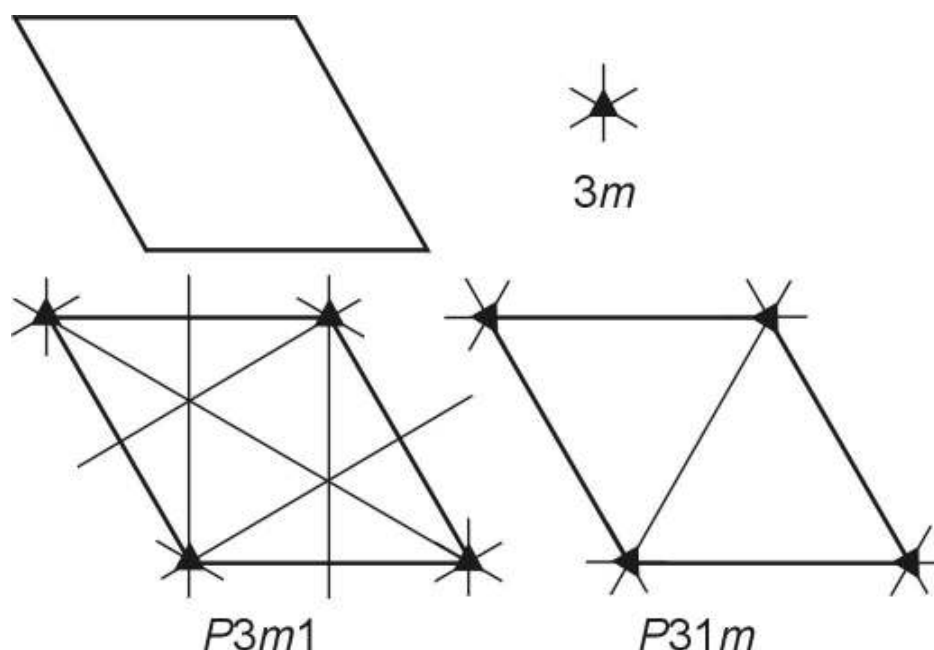


Fig. 52

Si hanno due altri casi simili nel sistema trigonale, con le due classi 32 e $\bar{3}2/m$. Similmente nel sistema esagonale la simmetria $\bar{6}2m$ può essere combinata col reticolo esagonale in due modi distinti, dando luogo ai due distinti gruppi spaziali $P\bar{6}2m$ e $P\bar{6}m2$. Nel sistema tetragonale la simmetria $\bar{4}2m$ può combinarsi in due distinti modi con i reticoli tetragonali P ed I , ottenendosi i quattro gruppi spaziali $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}m2$ (Figura 53), $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$. L'ultimo caso di duplice combinazione di una classe con un reticolo si presenta con la simmetria $2mm$ ed il reticolo rombico a base centrata: la coppia di basi centrate potrà essere quella ortogonale all'asse binario (gruppo spaziale $Cmm2$) oppure una delle coppie di facce parallele all'asse binario (gruppo spaziale $Amm2$).

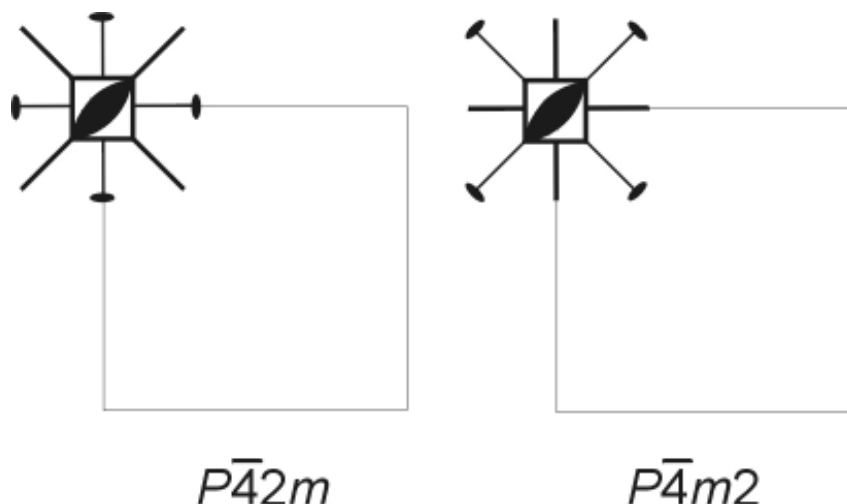


Fig. 53.

Nella derivazione dei 73 gruppi spaziali simmorfici nessun elemento di simmetria nuovo è stato introdotto, accanto alle traslazioni ed agli assi di rotazione e di rotoinversione (includenti piani di simmetria e centro di inversione).

Le strutture periodiche presentano tuttavia la possibilità di simmetrie non permesse nel caso di configurazioni finite. È proprio con l'introduzione di queste simmetrie che si completa la derivazione dei gruppi spaziali.

Se un cristallo presenta come elemento di simmetria un asse binario (ovvero se tutte le proprietà fisiche del cristallo hanno, nelle direzioni correlate dall'asse binario, identici valori) ciò ha, ovviamente, la sua ragione in una particolare simmetria dell'assetto strutturale, assetto tale da rendere equivalenti le due direzioni correlate dall'asse binario.

Ora una struttura che certamente risponde a tale requisito è quella rappresentata dalla Fig. 54: coppie di atomi sono disposti in filari correlati da assi binari. Esaminiamo per semplicità una sola "banda" di tali unità strutturali (Fig. 55a). Possiamo osservare che vi è un'altra maniera di disporre gli atomi sì da conservare la simmetria binaria. In tale seconda disposizione (Fig. 55b) l'intera sequenza periodica va in ricoprimento per una operazione composta da una rotazione di 180° ($R_\tau^{180^\circ}$) attorno all'asse indicato ed una successiva traslazione $\tau = t/2$ lungo lo stesso asse. I due operatori (asse binario 2 ed elicogira binaria 2_1) sono del tutto equivalenti per quanto riguarda l'aspetto direzionale, come indicato dalla Fig. 56, e pertanto si manifestano entrambi con l'apparire di un asse di simmetria 2 nelle proprietà macroscopiche del cristallo.

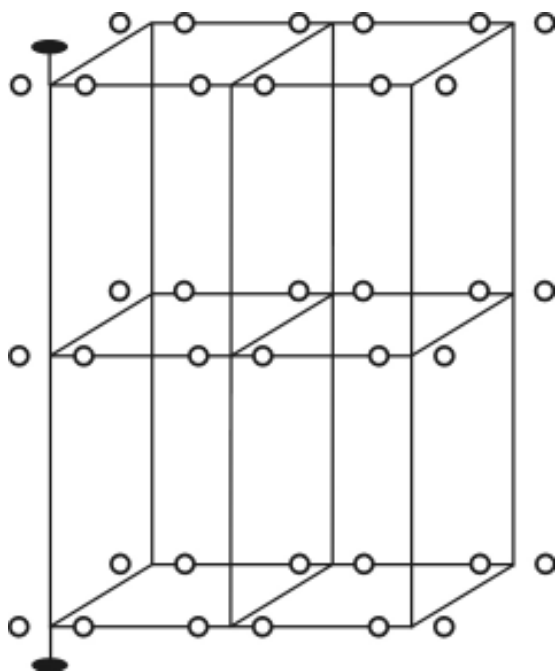


Fig. 54

I due operatori differiscono per la componente traslazionale e la manifestazione più chiara della loro distinzione si ottiene ripetendo due volte le singole operazioni, completando cioè l'intera rotazione di 360° .

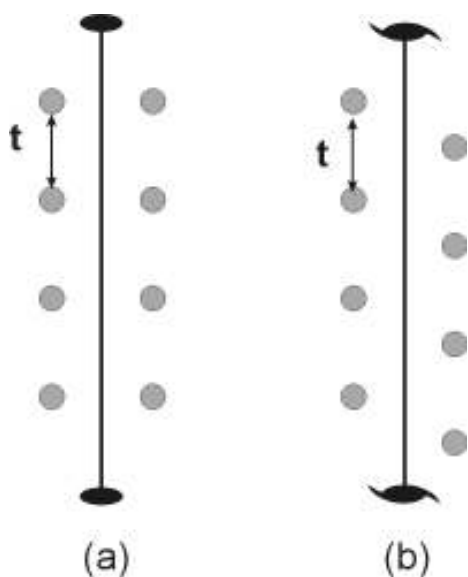


Fig. 55

In tal modo, per quanto riguarda l'aspetto traslazionale, si ha:

a) nel I caso (operatore 2 , $\tau = 0$) la configurazione torna nella situazione iniziale ($2\tau = 0$).

b) nel II caso (operatore 2_1 , $\tau = t/2$) tutta la configurazione spaziale si trova traslata di un periodo ($2\tau = t$).

Per quanto ora discusso è evidente che in una struttura periodica l'operazione rotazionale binaria più generale è esprimibile come $R_\tau^{180^\circ}$. La condizione che τ deve soddisfare è:

$$2\tau = m t \tag{7.1}$$

con m uguale a zero e ad uno nei due casi descritti. Ogni altro possibile caso ($m = 2, 3, \dots$) è riconducibile ai due operatori introdotti. Infatti per $m = 2$ si ha $R_t^{180^\circ}$, che corrisponde alla rotazione di 180° (elemento 2) seguita dalla traslazione t ; per $m = 3$ si ha $R_{3t/2}^{180^\circ}$, ovvero $R_{t/2}^{180^\circ}$ (elemento 2_1) seguita da una traslazione t ;

Quanto ora detto per l'asse di rotazione di ordine due è facilmente estendibile ad assi di rotazione di ordine n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$). La formula (7.1) diverrà, più in generale:

$$n\tau = m t \tag{7.2}$$

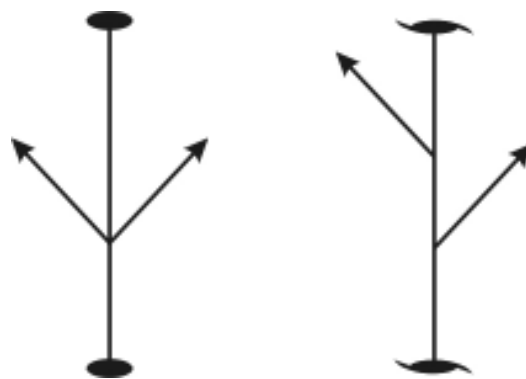


Fig. 56

Le considerazioni sopra svolte nel caso di $n = 2$ conducono alla derivazione della Tabella 11, che elenca le diverse possibili elicogire corrispondenti ai diversi valori di n .

Tab. 11.

n	
1	1
2	2 2 ₁
3	3 3 ₁ 3 ₂
4	4 4 ₁ 4 ₂ 4 ₃
6	6 6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅

L'elicogira n_m ha come operazione caratteristica la rotazione di $2\pi/n$ attorno all'asse, composta con la traslazione di $(m/n)t$ parallela all'asse, essendo t periodo di traslazione.

La figura 57 mostra schematicamente la disposizione spaziale delle diverse unità nelle configurazioni caratterizzate dalle diverse elicogire. I diversi assi sono disposti normalmente al piano del disegno, i punti (o concretamente gli atomi) correlati per simmetria sono indicati con cerchi, accanto ai quali viene riportata l'altezza relativa. Se, nella figura, confrontiamo i diagrammi relativi agli assi 3_1 e 3_2 ci accorgiamo facilmente che le due configurazioni spaziali sono in relazione di enantiomorfismo, sono cioè l'una l'immagine speculare dell'altra. In simile relazione si trovano le configurazioni corrispondenti a 4_1 e 4_3 , 6_1 e 6_5 , 6_2 e 6_4 . Le considerazioni svolte per gli assi di rotazione possono essere estese ai piani di simmetria. Pertanto il manifestarsi di un piano di simmetria m nelle proprietà macroscopiche del cristallo (es. gruppi del punto m , $2/m$, $2/m2/m2/m$, $4/m$,...) ha la sua causa in una particolare simmetria dell'assetto strutturale, assetto tale da rendere equivalenti le direzioni correlate dall'operatore m . In una struttura periodica tale assetto può realizzarsi in due modi sostanzialmente diversi, esemplificati nella Fig. 58.

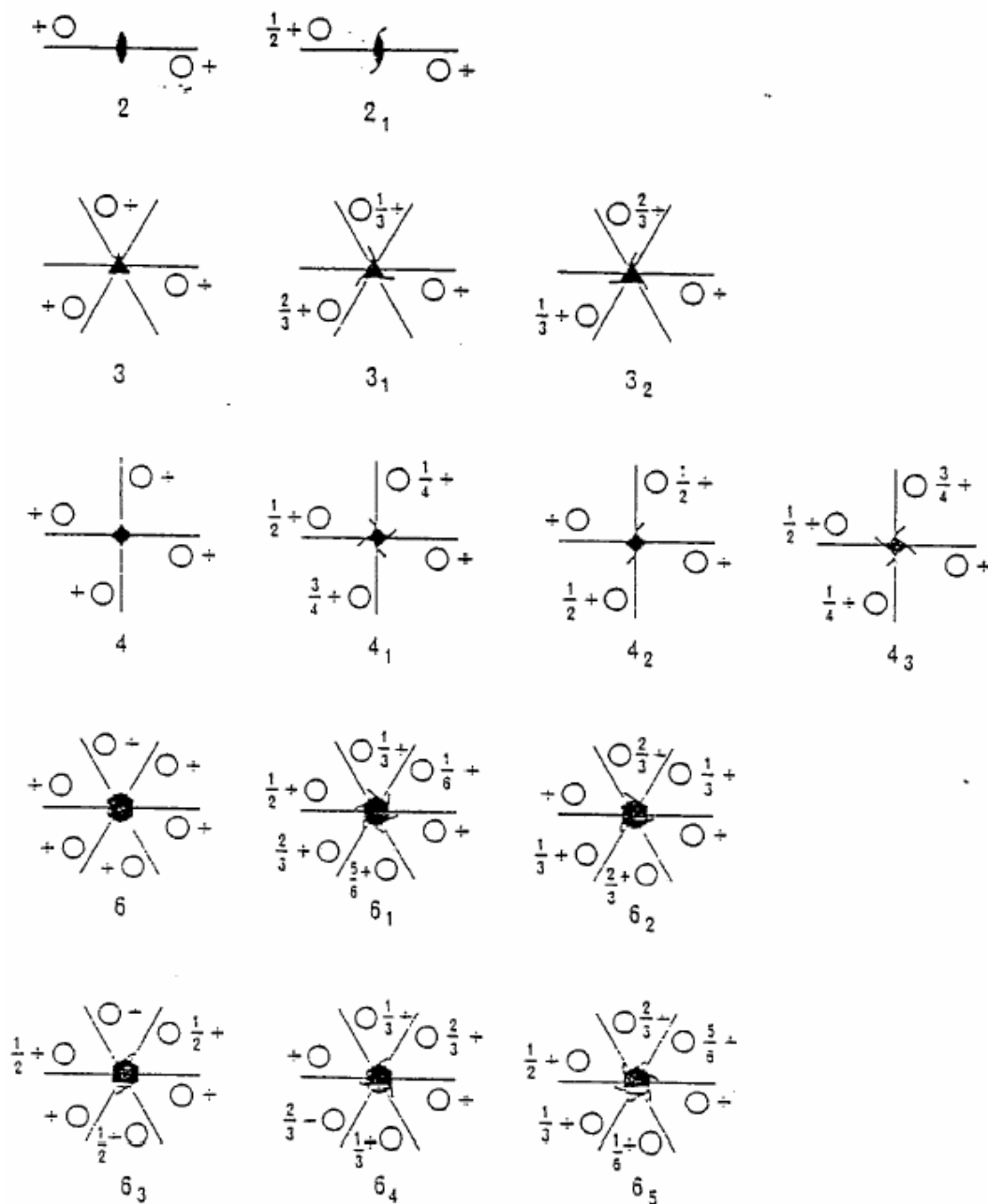


Fig. 57

Nella prima disposizione l'intera sequenza va in ricoprimento per riflessione nel piano; nella seconda disposizione la sequenza periodica va in ricoprimento per una operazione composta da una riflessione nel piano, seguita da una traslazione $\tau \square = t/2$ lungo una direzione, parallela al piano stesso, caratterizzata da un periodo di ripetizione t . I due operatori, piano di simmetria e slittopiano o "glide", che possono convenientemente essere indicati con $m\tau$, sono del tutto equivalenti per quanto riguarda l'aspetto direzionale, come

indicato dalla Fig. 59, e pertanto si manifestano entrambi con l'apparire di un piano m nelle proprietà macroscopiche del cristallo.

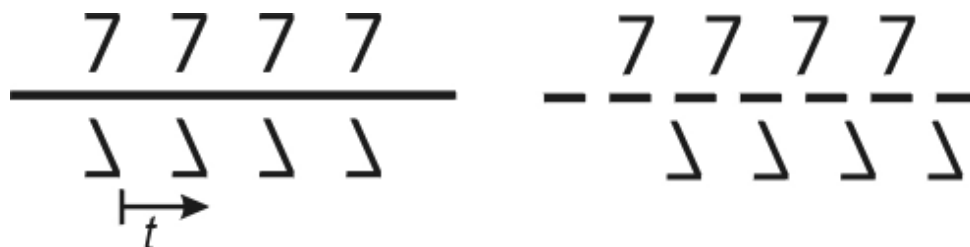


Fig. 58



Fig. 59

I due operatori differiscono per la componente traslazionale ($\tau = 0$ e $\tau = t/2$ rispettivamente) e, come nel caso dell'asse binario, la manifestazione più chiara della loro distinzione si ha ripetendo due volte le singole operazioni; in entrambi i casi la duplice riflessione nel piano equivale all'operazione identità, mentre per quanto riguarda la componente traslazionale si ottiene: nel primo caso, $\tau = 0$, la traslazione totale è nulla; nel secondo caso, $\tau = t/2$, la traslazione totale 2τ equivale ad un periodo di traslazione.

Ogni slittopiano è definito dalla orientazione del piano e dalla direzione della componente traslatoria. Nel caso di uno slittopiano con il piano di riflessione parallelo ai vettori \mathbf{a} e \mathbf{b} (Fig. 60), la componente traslatoria può essere $\mathbf{a}/2$, $\mathbf{b}/2$ (slittopiani assiali), ovvero $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ (slittopiano diagonale).

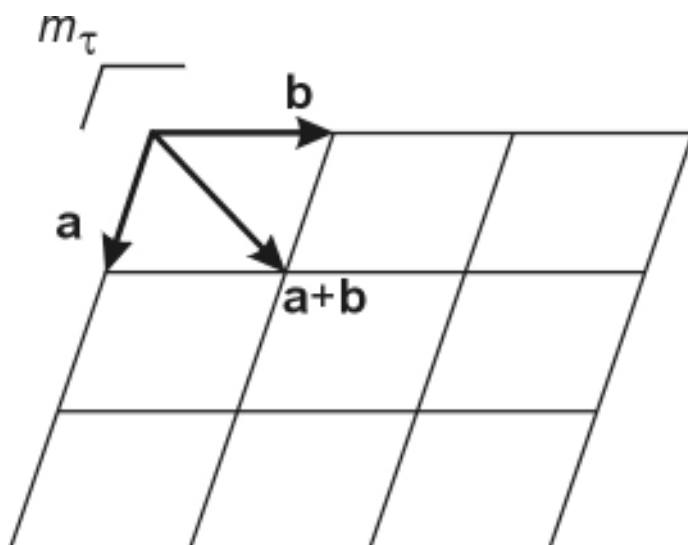


Fig. 60

Tab. 12.

	Simbolo	Traslazione
Piano di riflessione	m	nessuna
Slittopiano assiale	a	$\mathbf{a}/2$
	b	$\mathbf{b}/2$
	c	$\mathbf{c}/2$
Slittopiano diagonale	n	$\frac{\mathbf{a} + \mathbf{b}}{2}, \frac{\mathbf{b} + \mathbf{c}}{2}, \frac{\mathbf{a} + \mathbf{c}}{2}$
		$\frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{2}^*$
Slittopiano a "diamante"	d	$\frac{\mathbf{a} \pm \mathbf{b}}{4}, \frac{\mathbf{b} \pm \mathbf{c}}{4}, \frac{\mathbf{a} \pm \mathbf{c}}{4}$
		$\frac{\mathbf{a} \pm \mathbf{b} \pm \mathbf{c}}{4}^*$

* solo nei sistemi cubico e tetragonale

Slittopiani a "diamante", con componenti traslatorie $\mathbf{a}/4 \pm \mathbf{b}/4$, $\mathbf{b}/4 \pm \mathbf{c}/4$, $\mathbf{a}/4 \pm \mathbf{c}/4$, possono presentarsi in reticoli F centrati, nonché, con componenti traslatorie $(\mathbf{a} \pm \mathbf{b} \pm \mathbf{c})/4$,

in reticoli *I* centrati tetragonali o cubici. La Tabella 12 presenta il quadro completo dei piani di simmetria possibili, con l'indicazione dei relativi simboli.

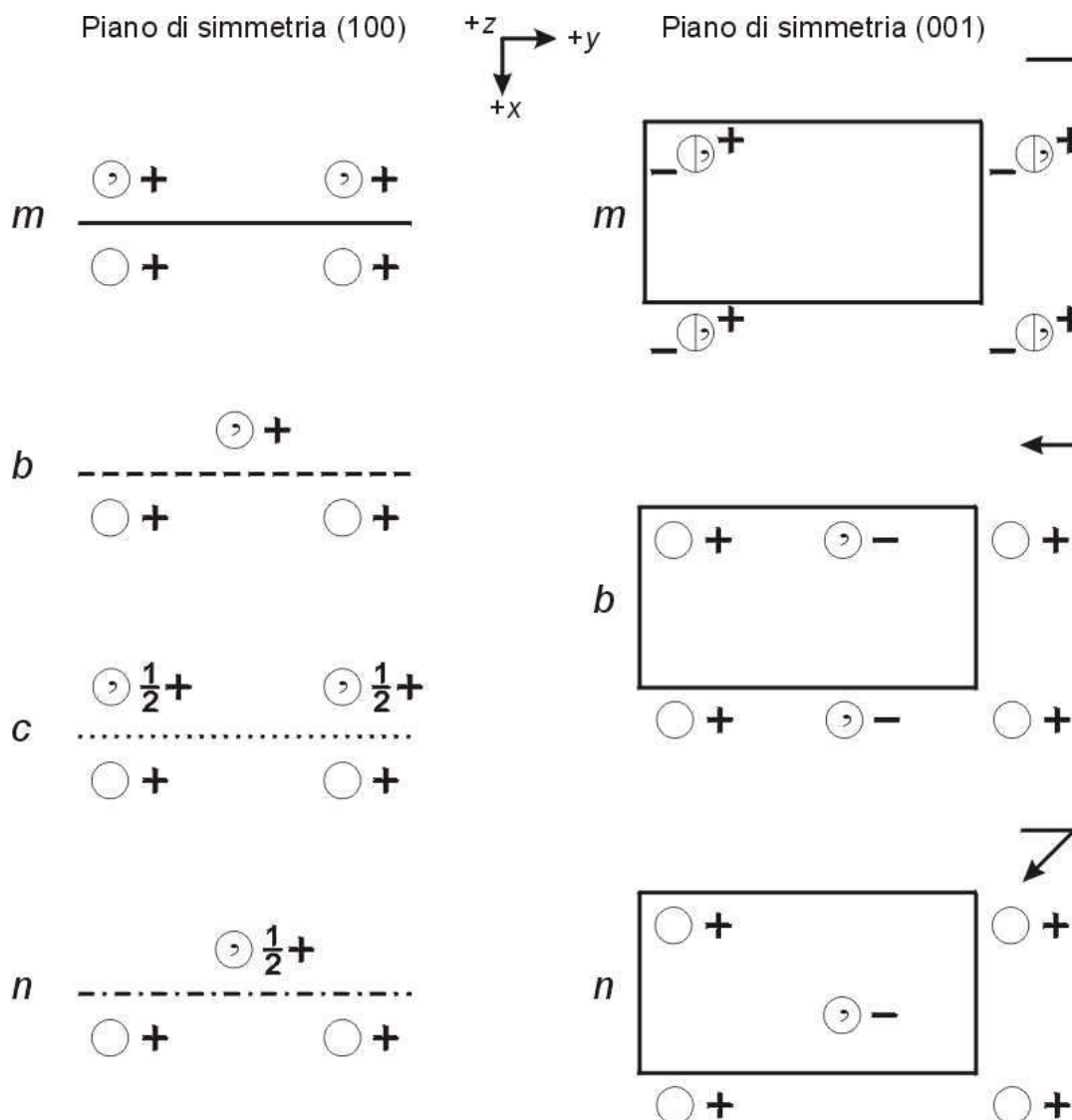


Fig. 61

La Fig. 61 mostra la rappresentazione grafica di piani e slittopiani assiali e diagonali, disposti ortogonalmente (Fig. 61a) o parallelamente (Fig. 61b) al piano di disegno. Nella Fig. 61b si adotta l'orientazione convenzionale degli assi di riferimento: direzione positiva di *y* verso destra, direzione positiva di *x* verso il basso, direzione positiva di *z* verso l'osservatore. Punti equivalenti per simmetria (o più concretamente atomi, o raggruppamenti di atomi, equivalenti per simmetria) sono indicati con cerchi, i segni + e - designando coordinate $+z$ e $-z$ rispettivamente; la virgola all'interno del cerchio indica che

quella unità asimmetrica (quel raggruppamento di atomi) ha configurazione enantiomorfa rispetto a quella dell'unità asimmetrica originaria (cerchio vuoto in posizione $x y z$); la sovrapposizione in proiezione di unità in relazione di enantiomorfismo è rappresentata da semicerchi adiacenti.

Con l'introduzione, accanto agli assi di rotazione e di rotoinversione, degli operatori di simmetria con componenti traslatorie (elicogire e slittopiani) abbiamo tutti gli elementi per il completamento della derivazione dei gruppi spaziali. Non è nostro scopo quello di giungere ad una elencazione, ancor meno ad una derivazione, di tutti i gruppi spaziali. Ci limiteremo a fornire gli elementi necessari per una tale derivazione e ad effettuarla solo in alcuni limitati casi.

7.4.1. Derivazione di tutti i gruppi spaziali nel sistema monoclinico.

La Tabella 13 mostra tutti i gruppi spaziali monoclini, raggruppati secondo le classi cristalline ed il tipo di reticolo; per riempire correttamente le varie caselle della Tabella occorre ricordare che ad un elemento di simmetria 2 nelle proprietà macroscopiche può corrispondere, nella struttura, la presenza degli assi 2 o 2_1 e che ad un elemento di simmetria m nelle proprietà macroscopiche può corrispondere, nella struttura, la presenza dei piani di simmetria m o c (è lasciato allo studente il compito di dimostrare che slittopiani a ed n sono riconducibili ad uno slittopiano c con una opportuna scelta degli assi di riferimento).

Tab. 13. Gruppi spaziali nel sistema monoclinico

	2	m			$2/m$			
P	$P2$	$P2_1$	Pm	Pc	$P2/m$	$P2_1/m$	$P2/c$	$P2_1/c$
C	$C2$		Cm	Cc	$C2/m$		$C2/c$	

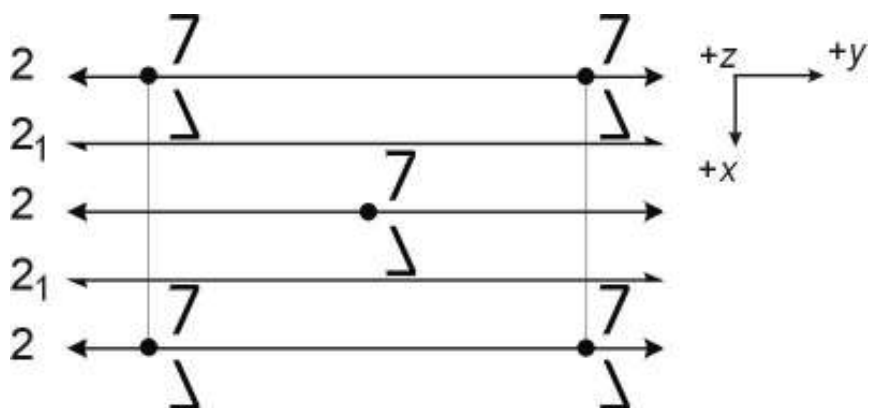


Fig. 62

È opportuno osservare che, nella Tabella 13, non sono elencati, accanto ai gruppi spaziali $C2$, $C2/m$, $C2/c$, i gruppi $C2_1$, $C2_1/m$ e $C2_1/c$. La Fig. 62 mostra che, in effetti, accanto agli assi binari paralleli a \mathbf{b} , si originano, nel caso di una cella C centrata, elicogire binarie che si alternano con gli assi binari: $C2_1$, $C2_1/m$ e $C2_1/c$ non sono quindi gruppi spaziali nuovi, ma coincidono con $C2$, $C2/m$, $C2/c$ rispettivamente.

7.4.2. Derivazione dei gruppi spaziali corrispondenti alla classe 222.

La Tabella 14 mostra i diversi gruppi spaziali raggruppati secondo il tipo di reticolo. Alle quattro possibilità che si presentano nel caso del reticolo primitivo, corrispondono, nel caso del reticolo C , due sole possibilità: a causa della centratura C , infatti, elicogire 2_1 saranno comunque presenti, alternandosi con assi 2 , lungo \mathbf{a} e \mathbf{b} ; solo lungo \mathbf{c} potranno aversi indipendentemente assi binari ($C222$) o elicogire binarie ($C222_1$). Nel caso della centratura F si avrà un solo gruppo spaziale: lungo \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} si alternano assi 2 e 2_1 . Anche nel caso del reticolo I centrato si avrà compresenza di assi 2 e 2_1 : ci si attenderebbe un solo gruppo spaziale $I222$. Si deve tuttavia tenere conto di una duplice possibilità di disporre gli assi 2 e 2_1 : nel gruppo spaziale designato $I222$ gli assi binari disposti lungo le tre direzioni \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , si intersecano, come pure si intersecano le elicogire ad essi parallele; nel gruppo spaziale designato $I2_12_12_1$ gli assi binari, come pure le elicogire ad essi parallele, non si intersecano (Fig. 63).

Tab. 14. Gruppi spaziali corrispondenti alla classe 222.

<i>P</i>	<i>C</i>	<i>F</i>	<i>I</i>
<i>P</i> 222	<i>C</i> 222	<i>F</i> 222	<i>I</i> 222
<i>P</i> 222 ₁	<i>C</i> 222 ₁		<i>I</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>P</i> 2 ₁ 22 ₁			
<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁			

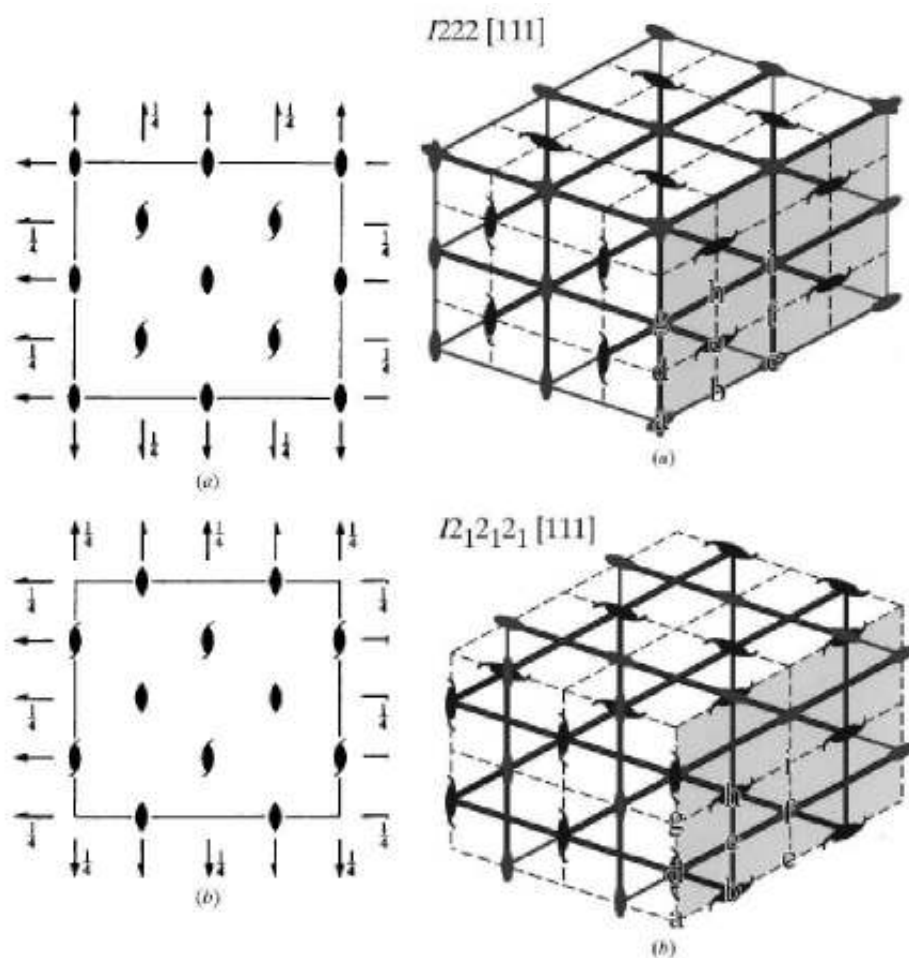


Fig. 63. Tratto da [Tsuda et al. \(2000\)](#).

7.4.3. Derivazione dei gruppi spaziali corrispondenti alla classe 2mm, con reticolo primitivo.

Premettiamo alcune brevi osservazioni sulle notazioni usate nei gruppi spaziali **rombici**. Dopo la lettera maiuscola indicativa del tipo di reticolo, le tre successive posizioni indicano la natura degli assi paralleli ad **a**, **b** e **c** rispettivamente, ovvero la natura

dei piani normali ad **a**, **b** e **c** rispettivamente. Così il simbolo $P222_1$ indica che mentre lungo **a** e **b** si colloca un asse binario, lungo **c** si colloca una elicogira binaria: cambiando la scelta degli assi di riferimento cambia ovviamente il simbolo del gruppo spaziale.

Nei gruppi spaziali corrispondenti alla classe $2mm$, dei quali ora ci occupiamo, l'asse binario può presentarsi come asse 2 o 2_1 ed assumeremo che sia disposto lungo *c*. Il piano di simmetria normale ad **a** potrà essere un piano *m*, ovvero uno slittopiano *b*, *c* o *n*. Similmente il piano di simmetria normale a **b** potrà essere un piano *m* oppure uno slittopiano *a*, *c* o *n*. A ciascuna delle quattro possibilità per il primo piano corrispondono quattro distinte possibilità per il secondo. Le sedici combinazioni sono riportate nella Tabella 14: quelle in parentesi corrispondono a combinazioni già presenti nell'elenco e riconducibili ad esse con un opportuno scambio degli assi **a**, **b** e **c**.

Tab. 14. Gruppi spaziali corrispondenti alla classe $2mm$, con reticolo *P*.

<i>Pmm2</i>	<i>(Pbm)</i>	<i>(Pcm)</i>	<i>(Pnm)</i>
<i>Pma2</i>	<i>Pba2</i>	<i>(Pca)</i>	<i>(Pna)</i>
<i>Pmc2₁</i>	<i>Pbc2₁</i>	<i>Pcc2</i>	<i>(Pnc)</i>
<i>Pmn2₁</i>	<i>Pbn2₁</i>	<i>Pcn2</i>	<i>Pnn2</i>

Le dieci combinazioni distinte sono completate con l'indicazione della natura dell'asse binario. È lasciato allo studente il compito di determinare quale relazione esista tra la natura dei piani paralleli ad **a** e **b** e quella dell'asse parallelo a **c**.

Vogliamo ora riportare due esempi, tratti dalle "International Tables for X-ray Crystallography", relativi alla rappresentazione grafica dei gruppi spaziali $P2_1/c$ (Fig. 64) e $P2_12_12_1$ (Fig. 65). Il diagramma a destra in ognuna delle due figure, illustra le posizioni relative dei vari elementi di simmetria, il diagramma a sinistra mostra la disposizione delle diverse unità asimmetriche, generate, a partire da quella originaria, dalle operazioni di simmetria del gruppo spaziale. Al disotto dei due diagrammi sono riportate, su varie colonne, informazioni relative ai siti, di diversa simmetria, che possono presentarsi all'interno della cella elementare. Per ogni possibile sito viene riportata, in prima colonna, la molteplicità (numero delle posizioni equivalenti per simmetria), la denominazione (in seconda colonna), la simmetria (in terza colonna) ed infine le coordinate delle varie

posizioni equivalenti. Sulla destra della pagina vengono riportate le condizioni che limitano i riflessi possibili per un cristallo che presenti il gruppo spaziale in oggetto: tale argomento sarà da noi affrontato in seguito. La figura 66 riporta un terzo esempio di descrizione di un gruppo spaziale; in tale caso, gruppo spaziale cubico $Fm3c$, viene riportata la sola parte descrittiva, omettendo i diagrammi illustrativi.

La conoscenza della molteplicità corrispondente ai diversi siti possibili per ogni gruppo spaziale è, spesso, di notevole aiuto per la determinazione di una struttura. La molteplicità corrispondente alla posizione generale è facilmente ottenibile quale prodotto delle molteplicità della classe cristallina e del reticolo bravaisiano. Nel caso dei gruppi spaziali $P2_1/c$, $P2_12_12_1$, $Fm3c$ la molteplicità per la posizione generale è 4, 4, 192 (48×4) rispettivamente.

Infine la Fig. 67 illustra la struttura cristallina della aragonite vista lungo la direzione [001]. L'aragonite, CaCO_3 , cristallizza nel gruppo spaziale rombico $Pmcn$ con $a = 5.72$, $b = 7.97$, $c = 4.96$ Å. Le coordinate dei quattro atomi dell'unità asimmetrica sono riportate nella tabella che accompagna la figura, mentre il disegno riporta tutti gli atomi contenuti nella cella elementare ed ottenuti dai precedenti mediante le operazioni di simmetria del gruppo spaziale. È opportuno ricordare che il vettore \mathbf{r} che dà la posizione di un atomo all'interno della cella è dato da $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$, essendo \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} i tre vettori fondamentali e x , y , z le coordinate dell'atomo; per atomi contenuti all'interno della cella elementare collocata all'origine le coordinate x , y , z sono numeri compresi tra 0 e 1.

Fig. 64. Pagina delle "International Tables for X-ray Crystallography", gruppo spaziale $P2_1/c$.

Fig. 65. Pagina delle "International Tables for X-ray Crystallography", gruppo spaziale $P2_12_12_1$.

Fig. 66. Pagina delle "International Tables for X-ray Crystallography", gruppo spaziale $Fm\bar{3}c$.

Fig. 67 Struttura cristallina della aragonite (gruppo spaziale *Pmcn* con $a = 5.72$, $b = 7.97$, $c = 4.96$ Å) vista lungo la direzione [001].

BIBLIOGRAFIA

- Barlow W. (1894): Über die geometrischen Eigenschaften starrer Strukturen und ihre Anwendung auf Kristalle. *Z. Kristallogr. Miner.* 23, 1-63. Nachtrag zu den tabellen. *ibid.* 25 (1896), 86-91.
- Bravais A. (1848): Memoire sur les systems formes par des points distribues regulerement sur un plan ou dans l'espace. *J. Ecole polytechn.* 19, 1-128.
Tradotto da Amos J. Shaler: On the systems formed by points regularly distributed on a plane or in space; Crystallographic Society of America, 1949. viii, 113 p., diagrams.
- Fedorov E.S. (1885): The elements of the study of figures. [In Russian] *Zapiski Imperatorskogo S. Peterburgskogo Mineralogicheskogo Obshchestva* [Proc. S. Peterb. Mineral. Soc.] (2) 21, 1-289.
- (1891a): Simmetriya pravil'nyh sistem figur (Symmetry of Regular Systems of Figures) [In Russian]. *Zap. Mineral. Obch.* 28, 2, 1-146.
- (1891b) Simmetriya na ploskosti (Symmetry on Plane) [In Russian]. *Zap. Mineral. Obch.* 28, 2, 345-390.
- (1971) *Symmetry of Crystals*. Translated from the 1949 Russian Edition. American Crystallographic Association, New York.
- Friedrich W., Knipping P., and von Laue M. (1912) *Proc. Bavarian Acad. Sci.*, 303; Reprinted in *Naturewissenschaften*, 1952, 39, 367.
- Häuy R. J. (1784): Essai d'une Théorie sur la Structure des Crystaux, appliquée à plusieurs Genres de Substances Crystallisées.
- (1801) *Traité de minéralogie* (5 vol.).

Hessel J. F. Ch. (1830): Krystallogometrie oder Krystallonomie und Krystallographie. *Gehlers physikalisches Wörtbuch*, Leipzig, pp. 1023-1360. Schwikert, Leipzig, 1830. Reprinted in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften. Engelmann, Leipzig, 1897.

Schönflies A. (1891): Theorie der Kristallstruktur. Gebr. Bornträger, Berlin.

Stenone Nicola, 1669

Tsuda K., Saitoh K., Terauchi M., Tanaka M., Goodman P. (2000): Distinction of space groups ($I23$ and $I2_13$) and ($I222$ and $I2_12_12_1$) using coherent convergent-beam electron diffraction. *Acta Cryst.*, **A56**, 359-369. PDF

Weyl H. (1952): Symmetry. Princeton University Press, Princeton. (Trad. ital. di G. Lopez La simmetria, Feltrinelli, Milano 1962).

Indice delle figure

Fig. 1	8
Fig. 11. Compatibilità dei punti di rotazione di ordine 4 e di ordine 3 con le traslazioni reticolari.....	19
Fig. 12. Notazione internazionale dei dieci gruppi cristallografici del punto in due dimensioni e loro rappresentazione grafica.....	19
Fig. 13. I cinque tipi di reticolo bidimensionali, le loro caratteristiche metriche e le simmetrie con essi compatibili.....	20
Fig. 14	21
Fig. 15	22
Fig. 17. Composizione della simmetria rotazionale 2 con le traslazioni reticolari.....	25
Fig. 18. Composizione della simmetria rotazionale 3 con le traslazioni reticolari.....	26
Fig. 19. Composizione della simmetria rotazionale 4 con le traslazioni reticolari.....	26
Fig. 20. Composizione della simmetria rotazionale 6 con le traslazioni reticolari.....	27
Fig. 21. Composizione di una riflessione con una traslazione ortogonale.....	28
Fig. 22. Composizione di una riflessione con una traslazione parallela.....	28
Fig. 23. Fregio con operatore di simmetria g (<i>glide</i>).....	29
Fig. 24. Composizione di una riflessione con una traslazione generale.....	30
Fig. 25. Distribuzione delle linee di simmetria e dei <i>glides</i> nel gruppo del piano $p3m1$	31
Fig. 26. a) Gruppo del piano $p4mm$. b) Gruppo del piano $p4mg$	32
Fig. 28. Dal gruppo del punto D_4' ($4mm$) in 2D al gruppo D_4 (422) in 3D.....	35
Fig. 29. Il tetraedro con descrizione della disposizione relativa degli assi di ordine 2 e 3.	36
Fig. 30. Ottaedro e cubo con descrizione della disposizione relativa degli assi di ordine 4, 3 e 2.....	37
Fig. 31. Dodecaedro e icosaedro con descrizione della disposizione relativa degli assi di ordine 4, 3 e 2.....	37
Fig. 32. Rappresentazione grafica degli assi di rotazione propria di ordine 1, 2, 3, 4 e 6, e corrispondenti simboli nella notazione internazionale.....	43
Fig. 33. Rappresentazione grafica della distribuzione degli assi di simmetria nei gruppi 222 , 32 , 422 , 622	43
Fig. 34. Rappresentazione grafica della distribuzione degli assi di simmetria nei gruppi 23 (T) e 432 (O).....	45
Fig. 35. Rappresentazione grafica della distribuzione degli assi di simmetria nel gruppo $\bar{3}2/m$ (D_{3d}).....	46
Fig. 36. Distribuzione degli elementi di simmetria nei gruppi $2mm$, $3m$, $4mm$ e $6mm$	47
Fig. 37. Distribuzione degli elementi di simmetria nei gruppi $-42m$ e $-62m$	47
Fig. 38. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_n$. Reticolo P	52
Fig. 39. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/2 + \mathbf{t}_n$. Reticolo C	52
Fig. 40. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_2/2 + \mathbf{t}_n$. Reticolo C	53
Fig. 41. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$. Reticolo C	53
Fig. 42. Reticolo rombico P . In alto si ha la distribuzione degli elementi di simmetria, in basso sono indicati i punti reticolari. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_n$	54
Fig. 43. Reticolo rombico C . In alto si ha la distribuzione degli elementi di simmetria, in basso sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni negli strati dispari, cerchi	

vuoti negli strati pari. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_2/2 + \mathbf{t}_n$.
 55

Fig. 44. Reticolo rombico *I*. In alto si ha la distribuzione degli elementi di simmetria, in basso sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni negli strati dispari, cerchi vuoti negli strati pari. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$.
 55

Fig. 45. Reticolo rombico *F*. Sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni negli strati dispari, cerchi vuoti negli strati pari. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/2 + \mathbf{t}_n$.
 56

Fig. 46. Distribuzione dei punti di rotazione di ordine 4 nella maglia ‘quadrata’ 57

Fig. 47. Reticolo tetragonale *I*. Sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni negli strati dispari, cerchi vuoti negli strati pari. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2 + \mathbf{t}_n$.
 57

Fig. 48. Distribuzione dei punti di rotazione di ordine 3 nella maglia a losanga. 58

Fig. 49. Reticolo trigonale *R*. Sono indicati i punti reticolari (cerchi pieni nello strato 1, rossi nello strato 2, verdi nello strato 3. Gli strati si succedono secondo un vettore $\mathbf{t}_3 = \mathbf{t}_1/3 + 2\mathbf{t}_2/3 + \mathbf{t}_n$.
 59

Fig. 50. 63

Fig. 51. 63

Fig. 52. 64

Fig. 53. 65

Fig. 54. 66

Fig. 55. 67

Fig. 57. 69

Fig. 58. 70

Fig. 59. 70

Fig. 60. 71

Fig. 61. 72

Fig. 62. 74

Fig. 63. Tratto da Tsuda et al. (2000). 75

Fig. 64. Pagina delle "International Tables for X-ray Crystallography", gruppo spaziale *P2₁/c*.
 78

Fig. 65. Pagina delle "International Tables for X-ray Crystallography", gruppo spaziale *P2₁2₁2₁*.
 79

Fig. 66. Pagina delle "International Tables for X-ray Crystallography", gruppo spaziale *Fm3c*.
 80

Fig. 67 Struttura cristallina della aragonite (gruppo spaziale *Pmcn* con $a = 5.72$, $b = 7.97$, $c = 4.96$ Å) vista lungo la direzione [001].
 81