Reticoli bidimensionali e simmetria

La descrizione dei tutte le strutture cristalline può avvenire seguendo due processi logici:

- Elencando, caso per caso, ogni struttura, tentando poi di trovare delle analogie (metodo induttivo, tipico del chimico o del metallurgista pragmatico, Tamman e Pope, ca. 1905);
- Analizzando *a priori* le diverse possibilità di impaccamento molecolare, facendo poi rientrare in ciscuna categoria i diversi casi (metodo deduttivo, tipico del matematico o del teorico analitico, Fedorov e Schönflies, 1891).

Storicamente, è stato più importante la classificazione (Linneana) di Tamman e Pope. Come mai?

- Semplicemente perché i casi noti o prevedibili (poi verificati da Bragg con la diffrazione a raggi X dal 1915 in poi..) erano molto pochi e per niente complessi.
- Dato che, oggi sono note circa 40000 strutture cristalline di composti inorganici (Database ICSD – Karlsruhe) e più di 200.000 strutture cristalline di composti organici ed organometallici (CSD – Cambridge), questo lavoro sarebbe stato impossibile col metrodo induttivo.
- L'analisi puramente geometrica di Fedorov e Schönflies permette a tutt'oggi la classificazione 'semplice' di questa moltitudine di oggetti cristallini, suddividendole, a ragion veduta, in classi diverse, caratterizzate da diversi elementi di **simmetria**.

Consideriamo un oggetto piano che non possiede elementi di simmetria: p.es. la lettera **R**.

R non possiede elementi di simmetria perché non esistono trasformazioni geometriche (operazioni di simmetria) che portano parte dell'oggetto **R** in autocoincidenza (tranne che per l'operazione *identità*).

Diversamente, la lettera **M** contiene due parti uguali, ciascuna delle quali è il riflesso o l'immagine speculare dell'altra. L'elemento di simmetria è una linea di riflessione che biseca, in modo verticale, la lettera **M**.

In **S**, che *non* è una lettera asimmetrica, non esistono linee di riflessione, ma un asse binario perpendicolare al foglio che, per rotazione di 180°, porta i due estremi in autocoincidenza.

Esempi di simmetria nel piano:

Linea di riflessione **m**

2 Linee di riflessione perpendicolari tra loro **mm** o **mm2**

Asse di rotazione binario **2** (180°)

Asse di rotazione ternario **3** (120°)

Asse di rotazione ternario + 3 linee di riflessione **3m**

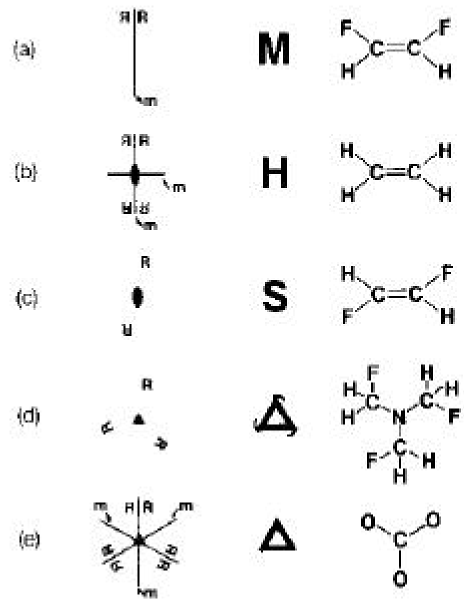
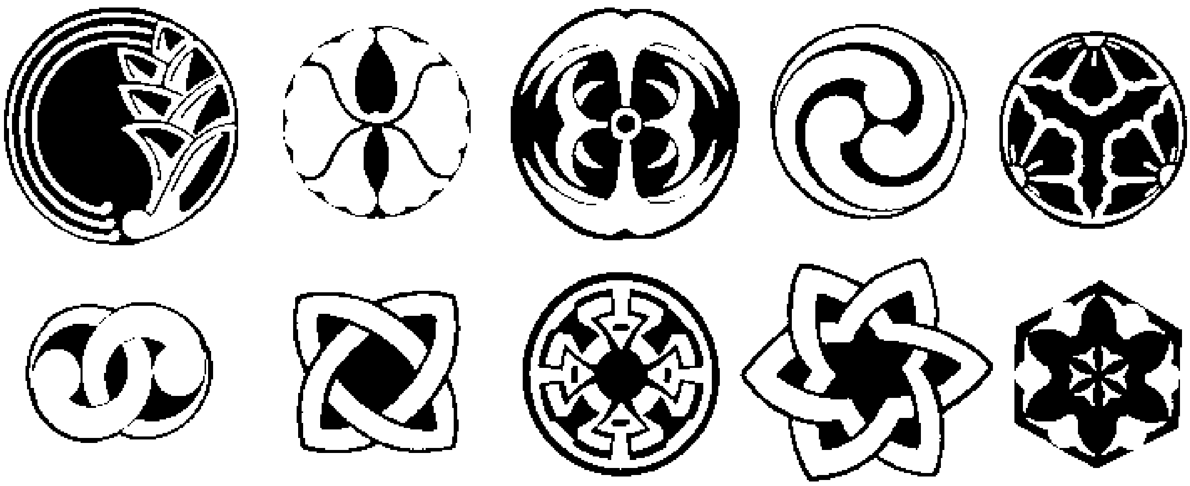


Fig. 2.3. Generation of motifs (a)–(e) with different symmetries (five out of the ten plane point groups) and examples of two-dimensional symbols and (right) molecules and ions. (a) Cis-difluoroethene, (b) ethene, (c) *trans*-difluoroethene, (d) tri(fluoroalkyl)ammonia molecule and (e) carbonate ion.

Si chiamano gruppi planari **cristallografici** i **10** gruppi di simmetria (collezioni di operazioni di simmetria) dalle etichette:

1 (asimmetrico), **2**, **3**, **4**, **6**, **m**, **mm**, **3m**, **4m** e **6m**.

Esistono *infiniti* gruppi planari **non cristallografici**, che hanno operazioni di simmetria di ordine 5, 7 e superiori.



Cosa si intende con **cristallografici**? Compatibili con la ripetizione periodica per traslazione (*vide infra*).

I reticoli bidimensionali

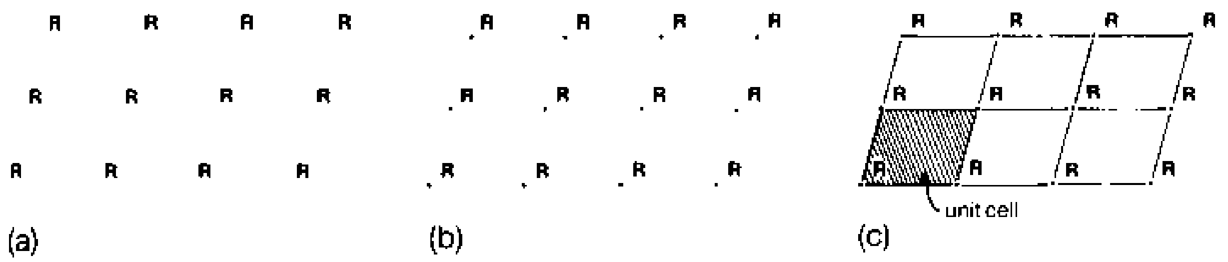


Fig. 2.1. (a) A pattern with the motif **R**, (b) with the lattice points indicated and (c) the lattice and a unit cell outlined.

La disposizione regolare nel piano di lettere **R** (**R** è *il motivo*) consiste di una **collezione** di motivi identici, traslati uno rispetto all'altro, ma equiorientati.

-
- L'oggetto geometrico responsabile di questa moltiplicazione è il **reticolo bidimensionale**, caratterizzato da due direzioni di propagazione (ma non da un'origine...).
-
- La maglia più piccola che identifica tali traslazioni è detta **cella elementare o unitaria**.
-
- La convoluzione del motivo col reticolo dà l'oggetto globale (collezione di **R**).
-
- L'oggetto globale può essere ottenuto ricoprendo (o *tessellando*) il piano con celle unitarie traslate secondo i vettori di base della cella stessa.

Definizione: Un reticolo è una disposizione di punti nello spazio (nel piano) che posseggono identico intorno.

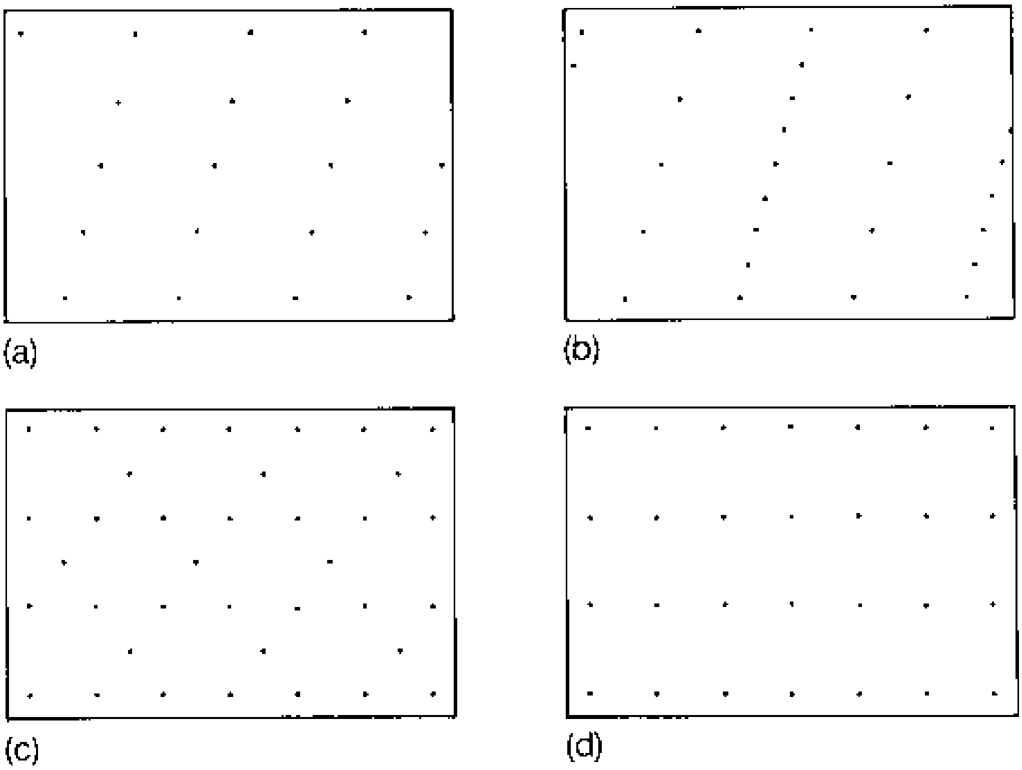


Fig. 2.2. Patterns of points. Only (a) and (d) constitute lattices.

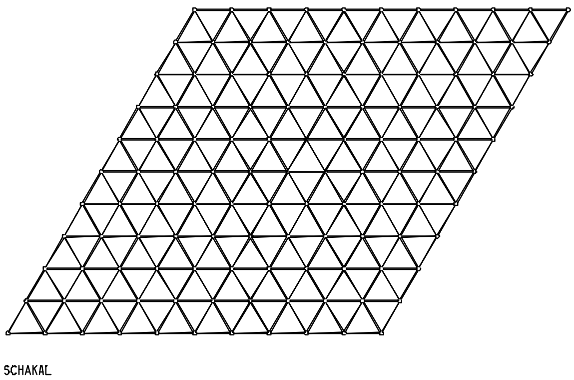
Ogni reticolo planare è caratterizzato da due vettori non paralleli, **a** e **b**, di lunghezza a, b ed angolo interassiale γ.

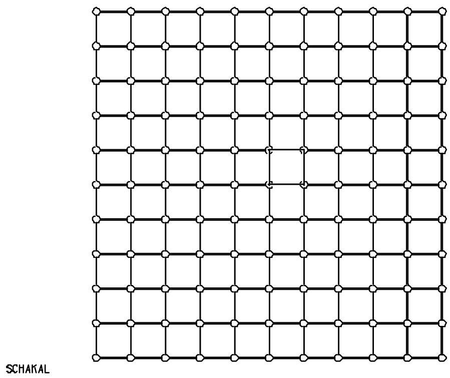
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a\ b\ \cos\gamma$$

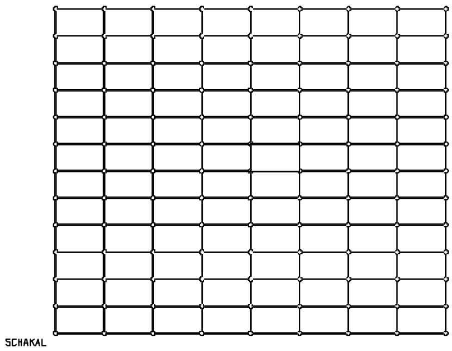
Ricoprimento o Tessellazione del piano (problema 2D):

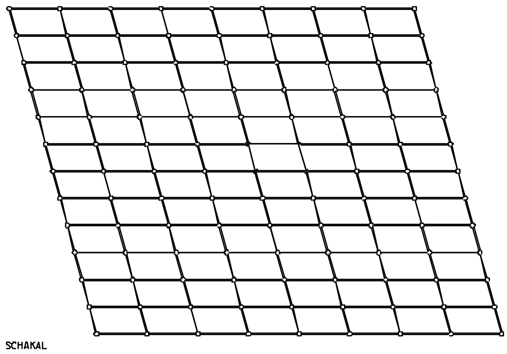
Quesito:
Come si può ricoprire un piano con poligoni regolari?

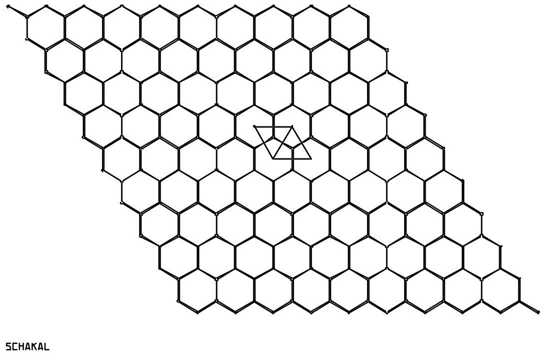
Triangolo	sistema *esagonale*	a = b	γ=120°
Quadrato:	sistema quadrato	a = b	γ=90°
Rettangolo:	sistema ortogonale	a ≠ b	γ=90°
Parallelogramma:	sistema obliquo	a ≠ b	γ≠90°
Esagono:	sistema *esagonale*	a = b	γ=120°







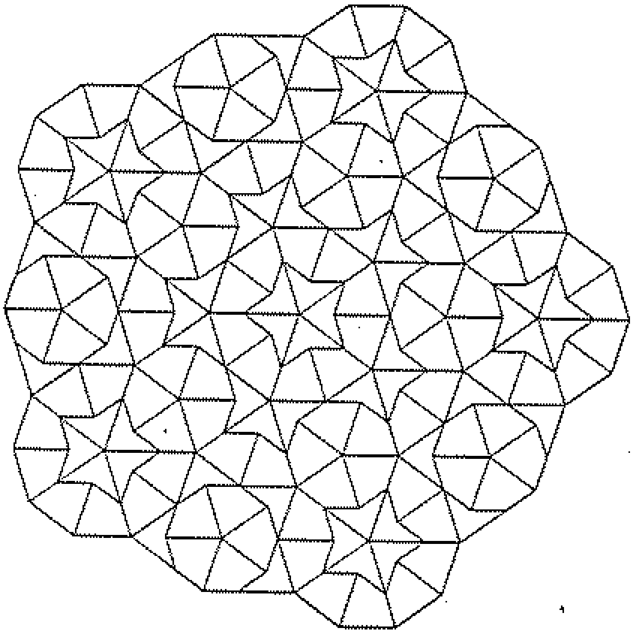


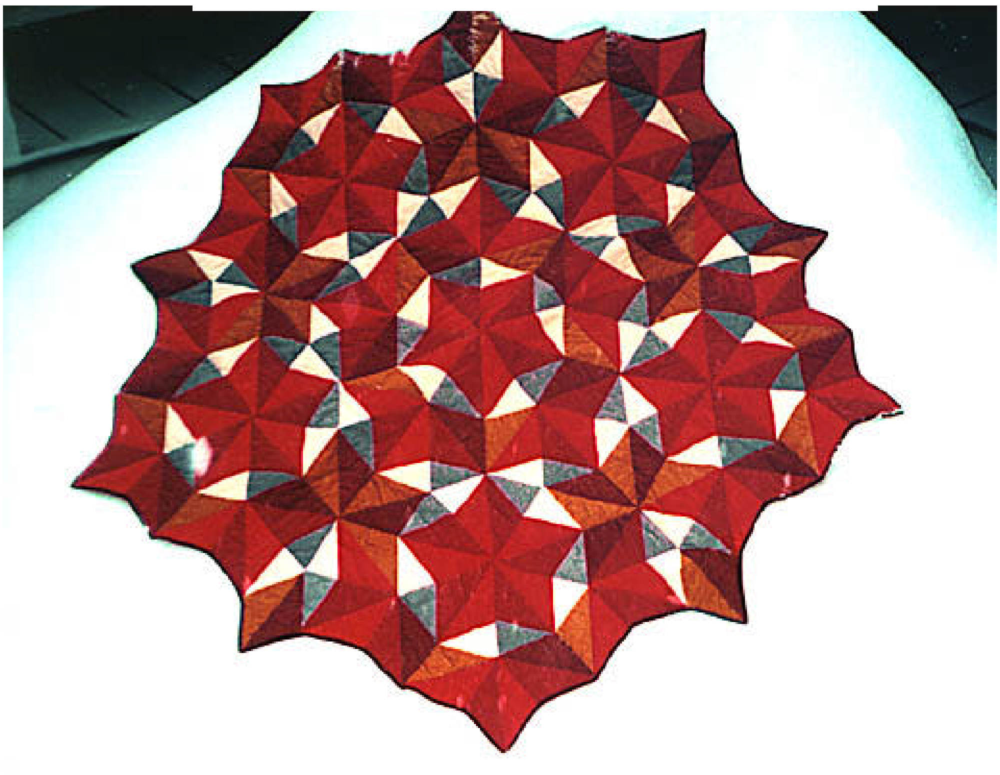


Simmetrie cristallografiche planari (2,3,4,6) **periodiche**.

Diversamente, la ricopertura *completa* del piano
non può essere effettuata con:

Pentagoni, Eptagoni, Ottagoni, etc., Cerchi (5,7,8,...,∞)





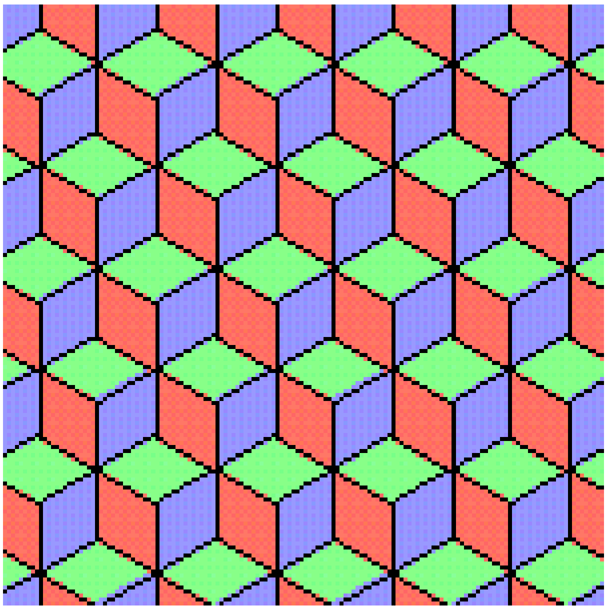
Ricopertura **aperiodica** con poligoni differenti (Penrose, 1974). Quasi-cristalli (leghe Al-Mn, Schechtman *et al.*, 1951)

Tessellazione del piano con rombi (2D):

(a) di ugual dimensione (angoli di 60 e 120°)

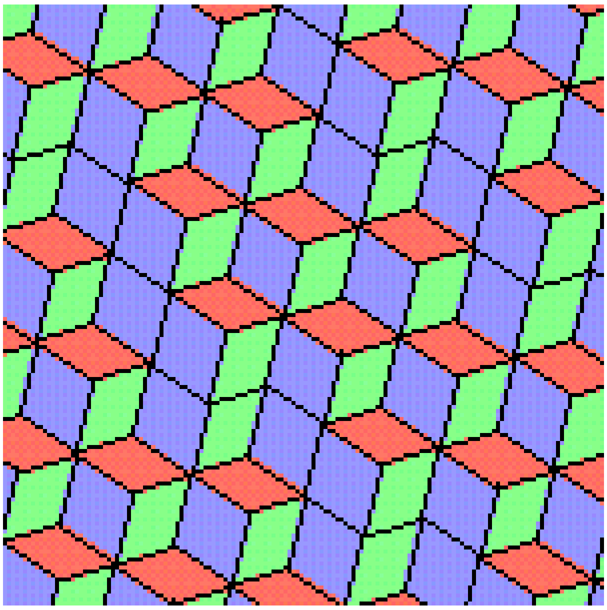
(b) di dimensione diversa (angoli diversi da 60 e 120°)

(periodico)



(a)

(aperiodico)

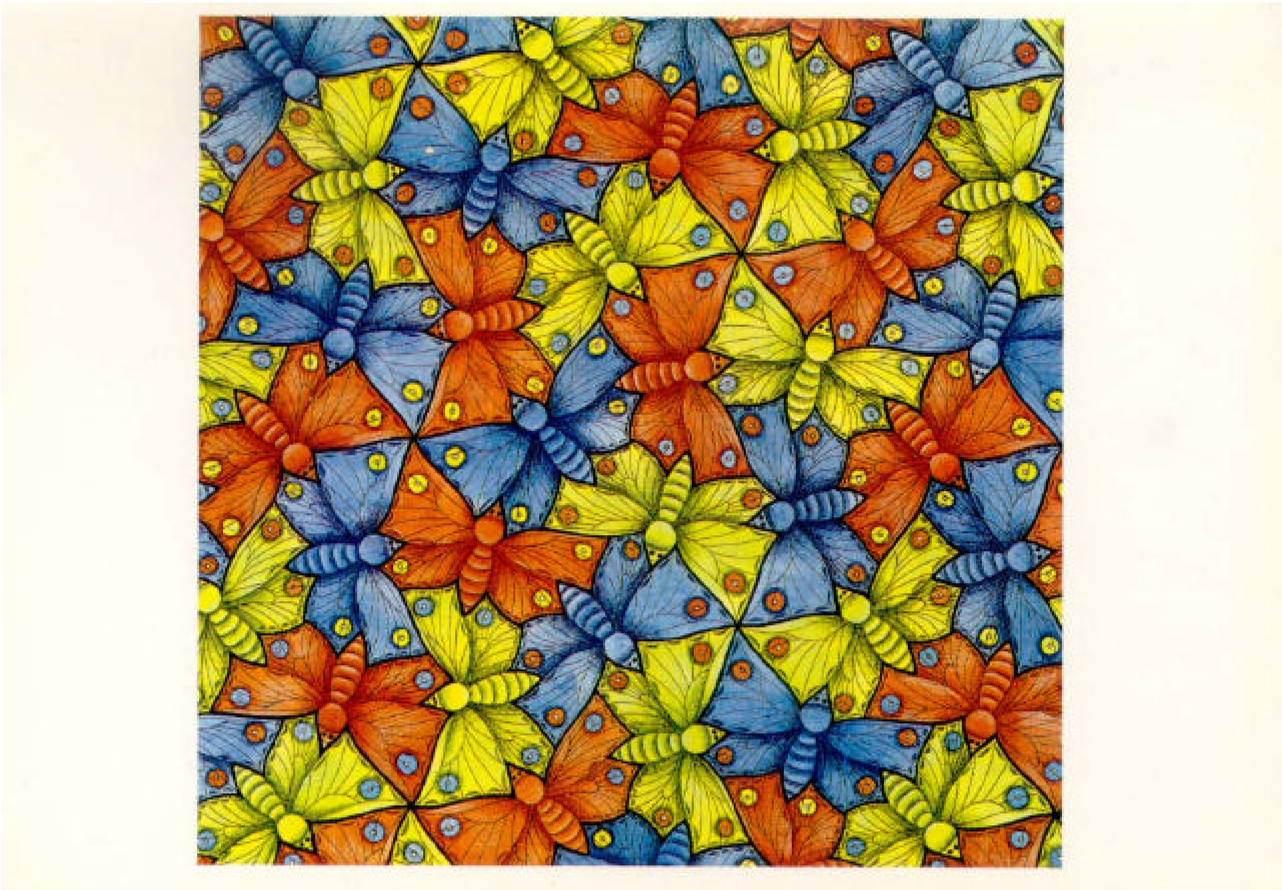


(b)

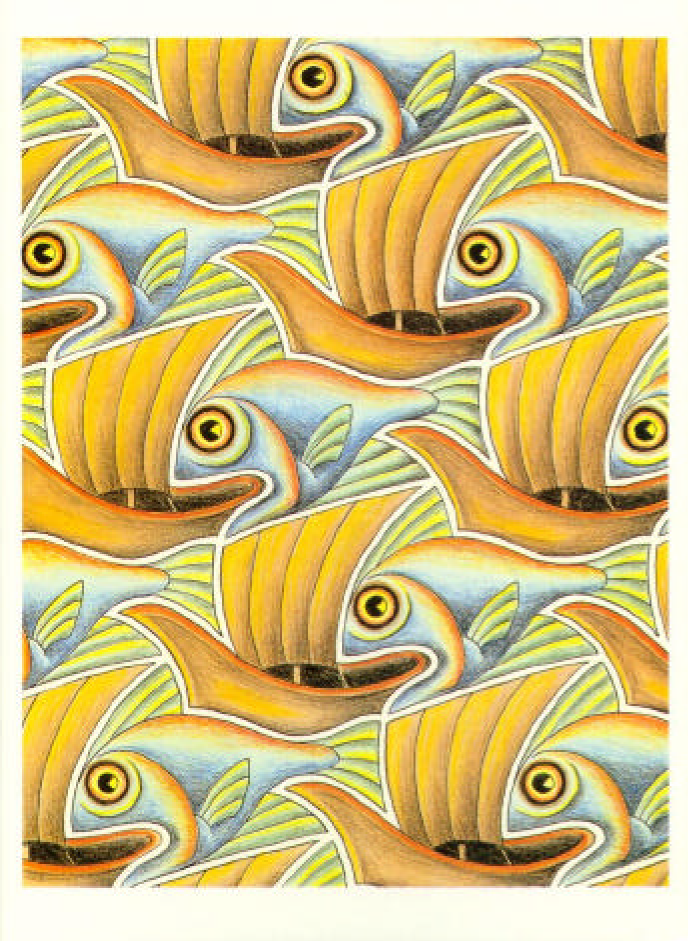
Quesito:

Si può ricoprire completamente ed *in modo periodico* un piano con oggetti senza simmetria?

Esempio: Studi grafici di M.C.Escher (anni ‘40 e ‘50).
http://www.WorldOfEscher.com/



M.C.Escher, Ink & Watercolor, 1948



M.C.Escher, Colored pencil and ink, 1948

M.C.Escher, India Ink, pencil, watercolor, 1939

Ciò che importa non è la natura del poligono (la piastrella), ma la forma dell’oggetto e la sua orientazione.

I diversi oggetti sono *mutuamente* complementari.

Piastrella:
idealizzazione geometrica del periodo di ripetizione.

Contenuto della piastrella:
oggetto con forma ed orientazione.

Cristallo:
Ripetizione periodica di oggetti (dalle forme più disparate), in 1, 2 o 3 dimensioni.

- 1D *Periodo* (Pettine, Battiti cardiaci)
- 2D *Maglia* (Favo d’api; Reticella)
- 3D *Cella* (Carceri, Caselle Postali)

I. Il reticolo planare obliquo:

- Prendiamo un punto nel piano (1) e, tramite un asse binario esterno ad esso, generiamo il suo simmetrico (2):
- Applichiamo a (1) una traslazione *generica* **a** generando (3)
- Il punto (4) è generato dall'asse binario che opera su (3).
- Il parallelogrammo di lati **a** e **b** e angolo interassiale γ costituisce la cella unitaria del **reticolo planare obliquo**.

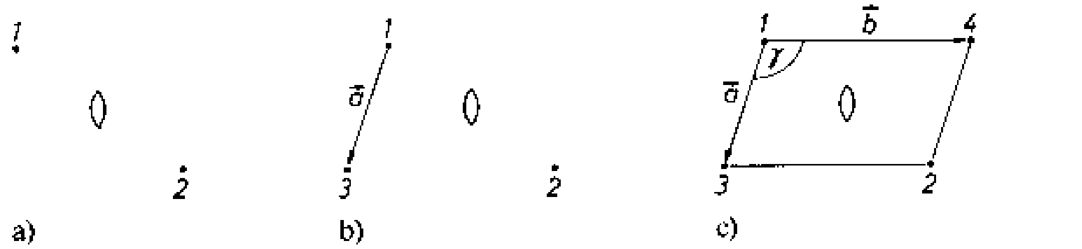


Fig. 6.1a–c. Development of the general plane lattice, with an oblique unit mesh

reticolo planare obliquo *simmetria 2* a ≠ b e γ ≠ 90°

II. Il reticolo planare retto:

- Prendiamo un punto nel piano (1) e, tramite un asse binario esterno ad esso, generiamo il suo simmetrico (2):
- Applichiamo a (1) una traslazione **a**, generando (3), *tale che (1),(3),(2) sia un triangolo retto*;
- Il punto (4) è generato dall'asse binario che opera su (3).
- Il parallelogrammo di lati **a** e **b** e angolo interassiale 90° è un rettangolo ed costituisce la cella unitaria del **reticolo planare retto**.

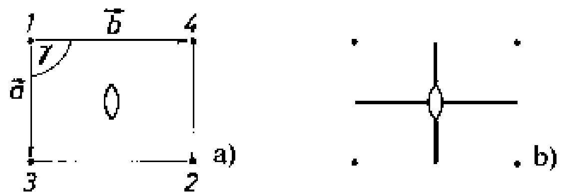
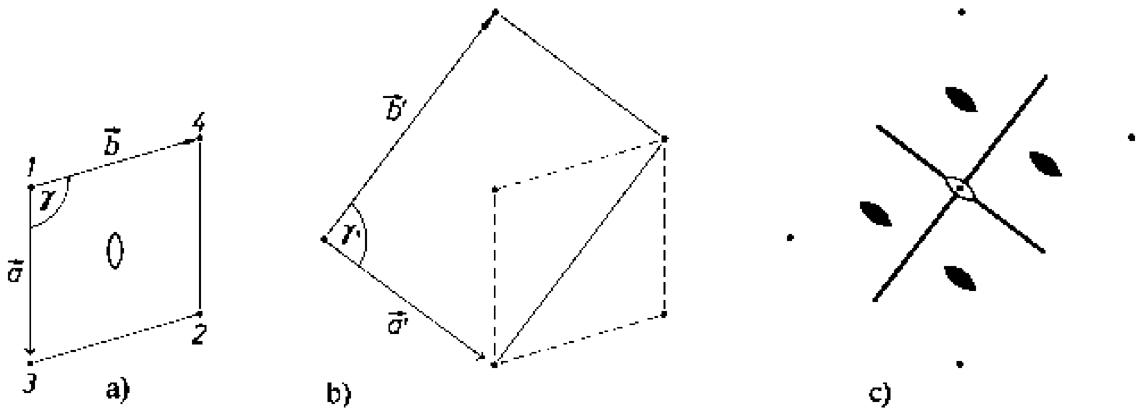


Fig. 6.2a, b. Development of the special plane lattice with a rectangular unit mesh (a) and its symmetry (b)

reticolo planare retto *simmetria mm* a ≠ b, γ=90°

III. Il reticolo planare rombico:

- Prendiamo un punto nel piano (1) e, tramite un asse binario esterno ad esso, generiamo il suo simmetrico (2):
- Applichiamo a (1) una traslazione **a**, generando (3), *tale che (1),(3),(2) sia un triangolo isoscele, con i due lati uguali aventi vertice comune in (3)*;
- Il punto (4) è generato dall'asse binario che opera su (3).
- Il parallelogrammo di lati **a** e **b** e angolo interassiale γ è un rombo e costituisce la cella unitaria del **reticolo planare rombico**.



reticolo planare rombico	*simmetria mm*	a = b, γ≠90°

Nota bene: questo reticolo ha la stessa simmetria del reticolo planare retto: come mai?

E' possibile trasformare il *reticolo planare rombico* in un *reticolo planare retto* non **primitivo**, ma **centrato**, combinando **a** e **b** in modo che: **a' = a+b** e **b' = a-b** e γ' = 90°.

IV. Il reticolo planare quadrato:

- Prendiamo un punto nel piano (1) e, tramite un asse binario esterno ad esso, generiamo il suo simmetrico (2):
- Applichiamo a (1) una traslazione **a**, generando (3), *tale che (1),(3),(2) sia un triangolo isoscele retto*;
- Il punto (4) è generato dall'asse binario che opera su (3).
- Il parallelogrammo di lati **a** e **b** e angolo interassiale 90° è un quadrato e costituisce la cella unitaria del **reticolo planare quadrato**.

6 The 14 Bravais Lattices 75

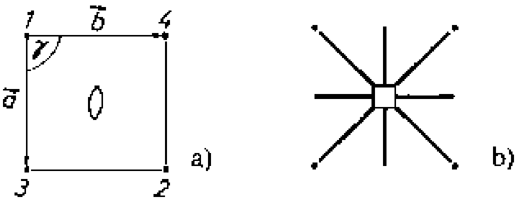
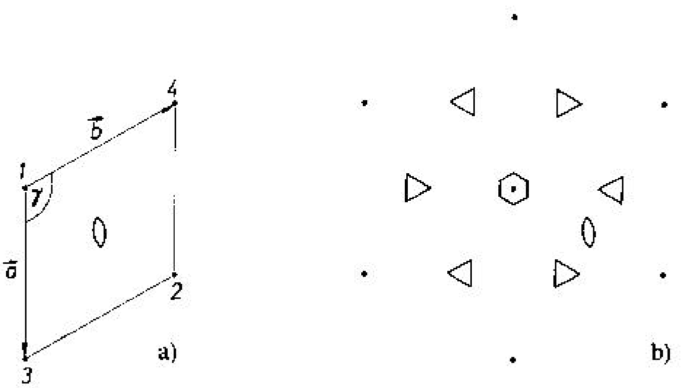


Fig. 6.4a, b. Development of the special plane lattice with a square unit mesh and its symmetry

reticolo planare quadrato	*simmetria 4m*	a = b, γ=90°

V. Il reticolo planare esagonale:

- Prendiamo un punto nel piano (1) e, tramite un asse binario esterno ad esso, generiamo il suo simmetrico (2):
- Applichiamo a (1) una traslazione **a**, generando (3), *tale che (1),(3),(2) sia un triangolo equilatero*;
- Il punto (4) è generato dall'asse binario che opera su (3).
- Il parallelogrammo di lati **a** e **b** e angolo interassiale 120° è un rombo (somma di due triangoli equilateri adiacenti) ed è la cella unitaria del **reticolo planare esagonale**.



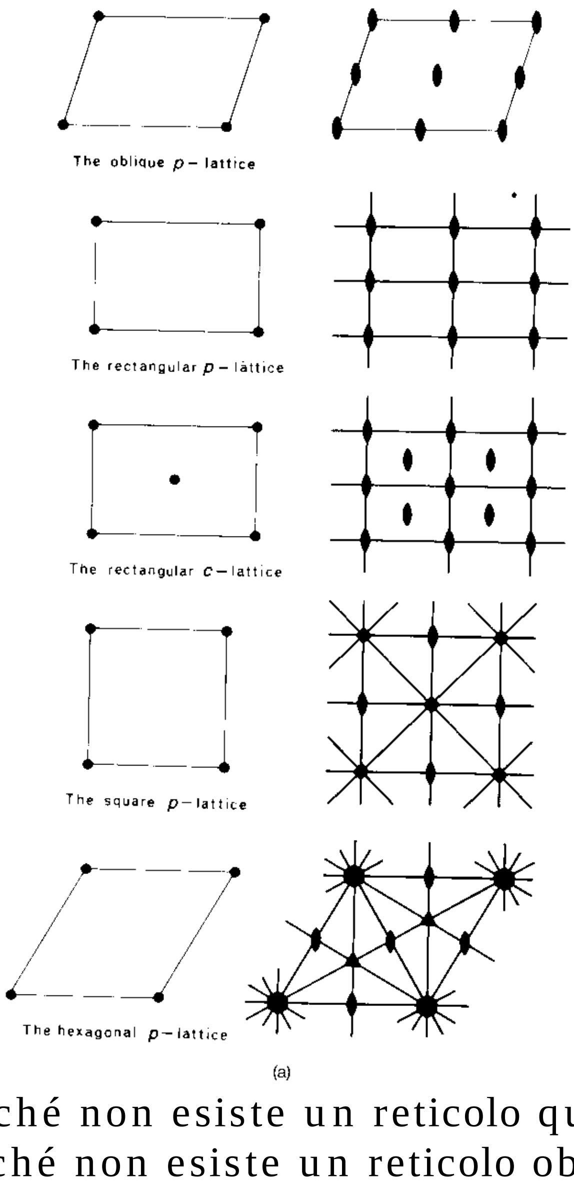
reticolo planare retto
simmetria 6m
a = b, γ=120°

Fig. 6.5a, b. Development of the special hexagonal plane lattice and its symmetry. The unit mesh is a 120° rhombus

I cinque reticoli planari sono quindi:

obliquo, retto, quadrato, esagonale	Primitivo
retto	Centrato

Reticolo	Forma di cella	Parametri di cella	Elementi di simmetria
Obliquo P	parallelogrammo	a ≠b, γ≠90°	2
Retto P	rettangolo	a ≠b, γ=90°	m(m,2)
Retto C	rettangolo	a ≠b, γ=90°	m(m,2)
Quadrato P	quadrato	a =b, γ=90°	4(m)
Esagonale P	rombo 120°	a =b, γ=120°	6(3,m)



(a)

Quesito: perché non esiste un reticolo quadrato centrato?
oppure: perché non esiste un reticolo obliquo centrato?

Gruppi di simmetria planari, non puntuali.

Esistono 10 gruppi puntuali cristallografici.
Esistono 5 reticoli planari.

Come si combinano tra di loro?

La combinazione di periodicità di traslazione (simmetria traslazionale) e simmetria puntuale può dar luogo a nuovi elementi di simmetria:

Linee di riflessione con scorrimento: operazione composita che prevede, riflessione su una linea e traslazione lungo di essa di una frazione ben definita (tipicamente metà) cella.

Come le linee di riflessioni normali, cambiano un oggetto nel suo enantiomero, ma, oltre a ciò, lo traslano di ½ parametro.

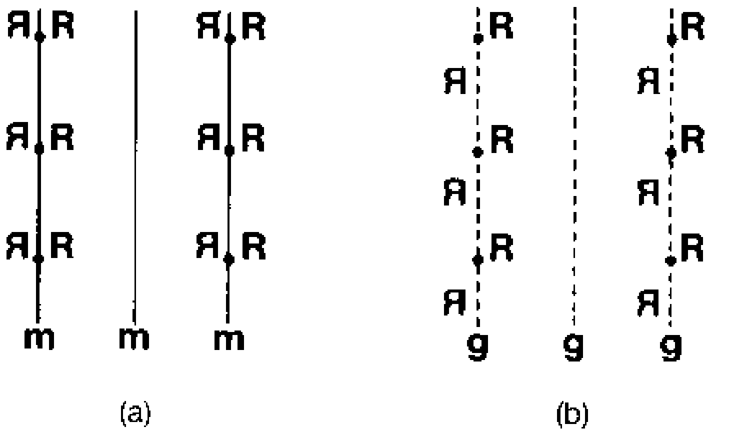


Fig. 2.5. Patterns with (a) reflection symmetry and (b) glide-reflection symmetry. The mirror lines (m) and glide lines (g) are indicated.

Le linee di riflessione con scorrimento (linee *glide*, o **g**) sono compatibili solamente con reticoli planari retti o quadrati.

Combinando simmetrie puntuali, reticoli ed eventuali simmetrie composte di scorrimento, si possono ottenere unicamente 17 gruppi planari, ovvero 17 modi diversi di mettere in relazione, in un impaccamento planare, infinito e periodico, un oggetto asimmetrico, come **R**.

Ogni gruppo planare ha un'etichetta associata:

- p per primitivo, c per centrato;
- si indicano anche gli operatori di simmetria minimali
- (altri possono esserne generati per composizione: p.es. applicare due volte un asse quaternario (90°) genera una rotazione binaria di 180°)

Gruppi obliqui:		p1, p2;
Gruppi retti (primitivi):		pm, pg, p2mm, p2mg, p2gg;
Gruppi retti (centrati):		cm, c2mm;
Gruppi quadrati:		p4, p4mm, p4gm;
Gruppi *trigonali*:	(120°)	p3, p31m, p3m1;
Gruppi *esagonali*:	(60°)	p6, p6mm.

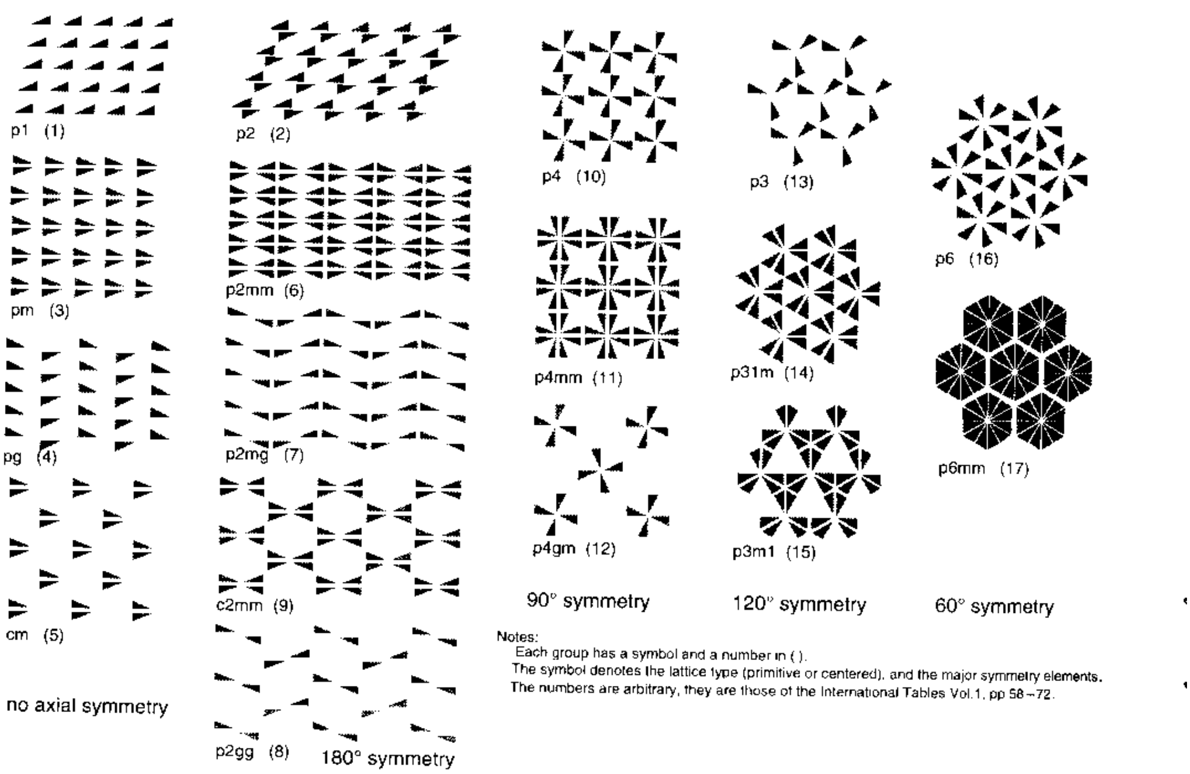


Fig. 2.6. The seventeen plane groups (from *Point and Plane Groups* by K. M. Crennell). The numbering 1–17 is that which is arbitrarily assigned in the International Tables. Note that the 'shorthand' symbols do not necessarily indicate all the symmetry elements which are present in the patterns.

Come dedurre da un disegno planare periodico il gruppo di simmetria planare corrispondente?

Con un diagrama di flusso del tipo:

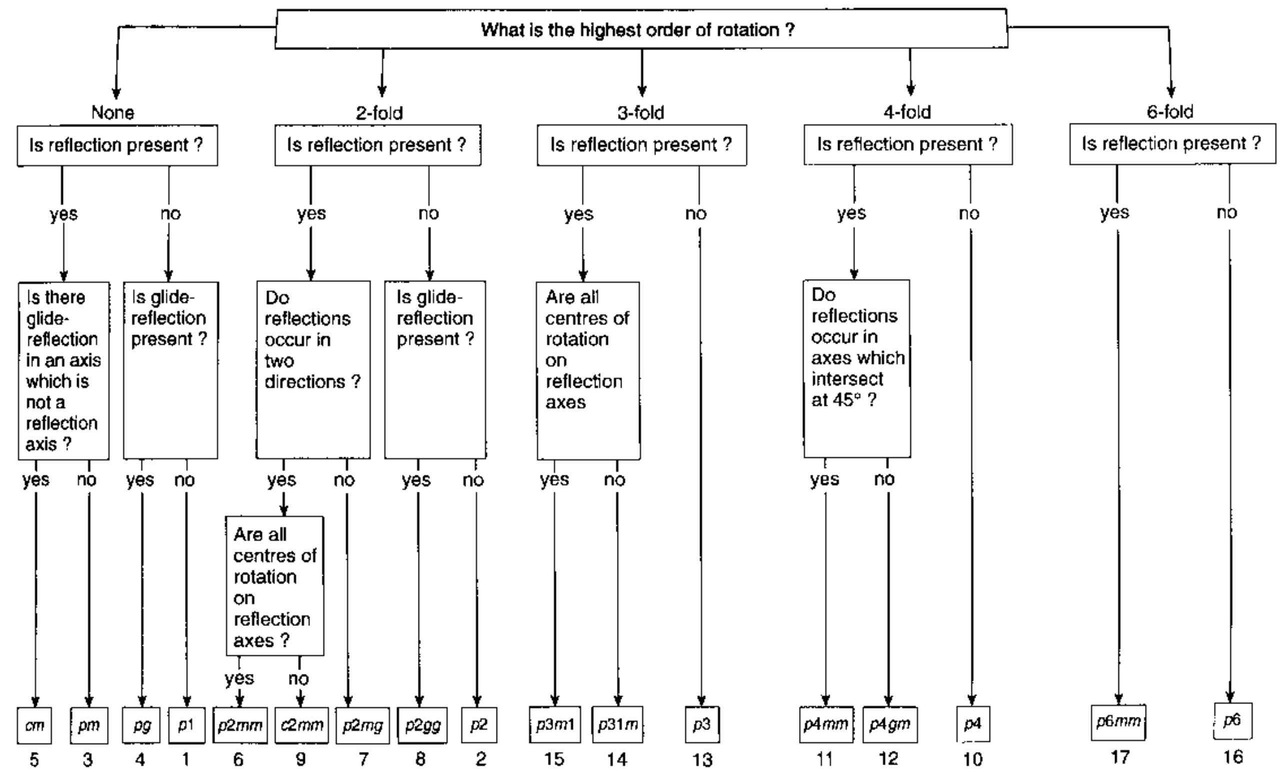
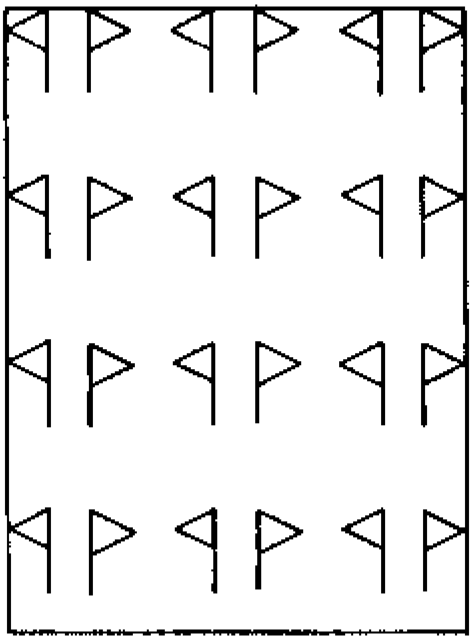


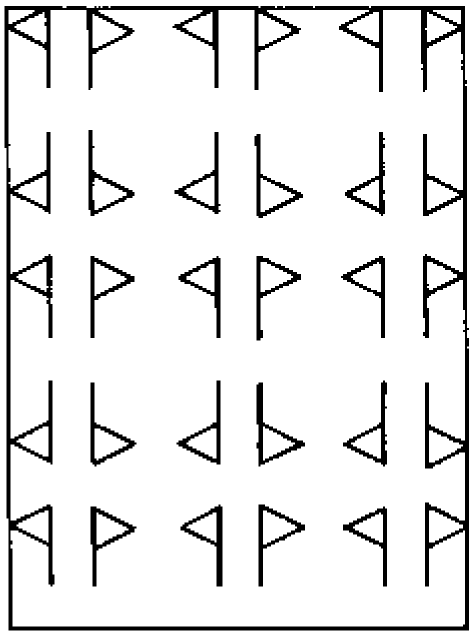
Fig. 2.8. Flow diagram for identifying one of the seventeen plane patterns (redrawn from *The Geometry of Regular Repeating Patterns* by M. A. Hann and G. M. Thomson, the Textile Institute, Manchester, 1992). The numbering is that which is arbitrarily assigned in the International Tables (see Fig 2.6).

Determinare, per le strutture seguenti, la cella unitaria e gli elementi di simmetria presenti ed il gruppo planare corrispondente.

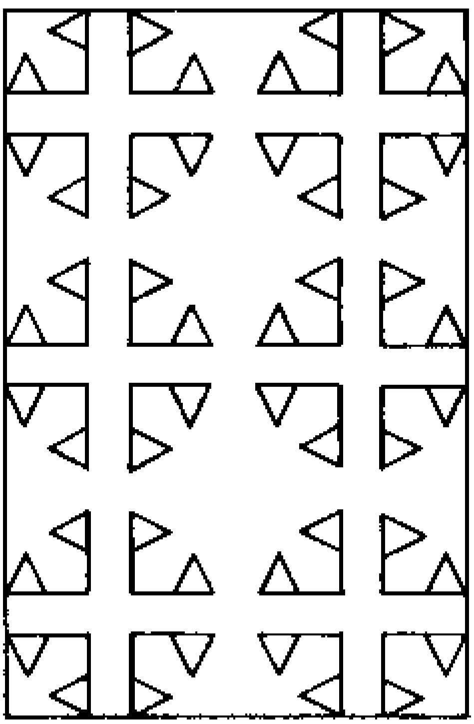
1)



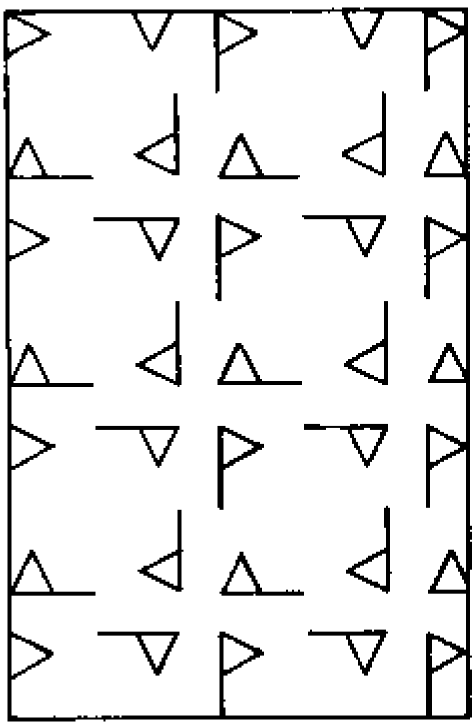
2)



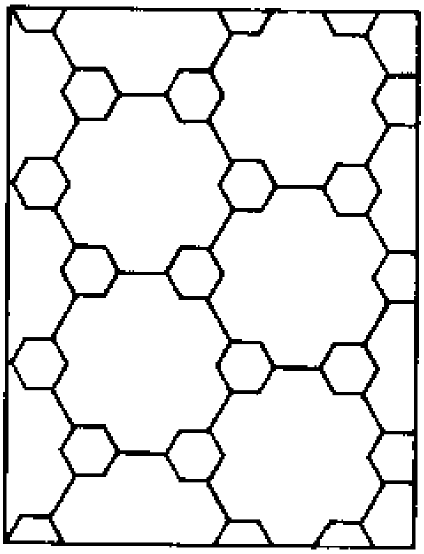
3)



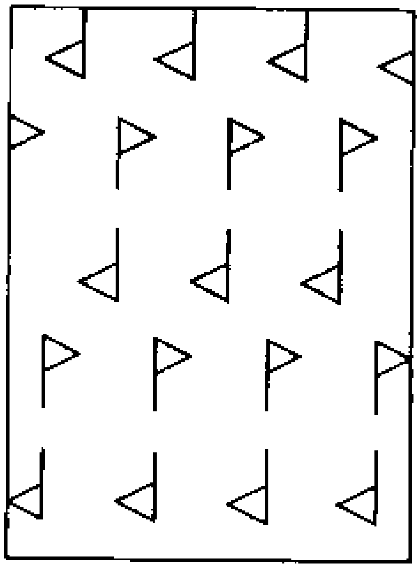
4)



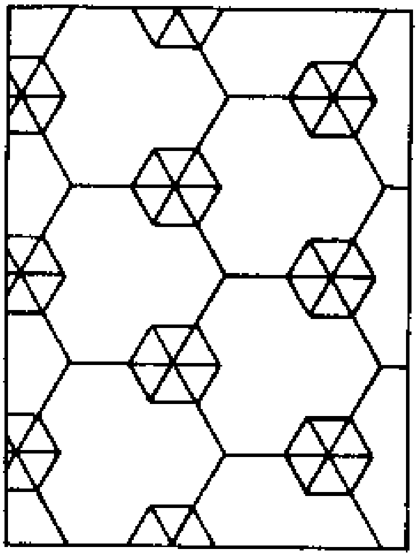
5)



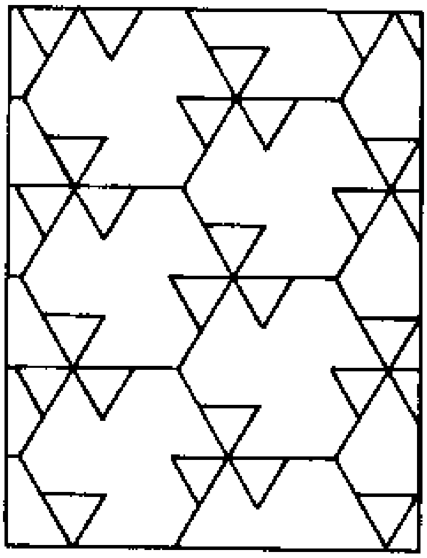
6)



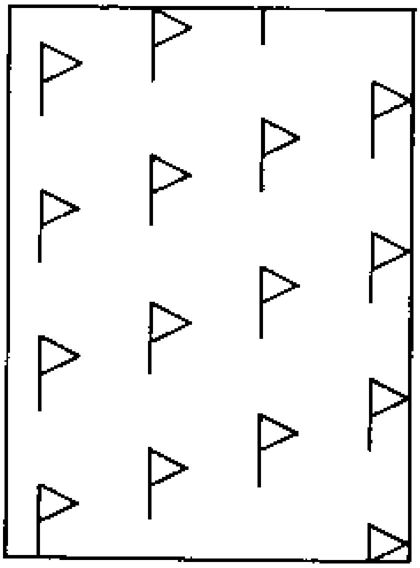
7)



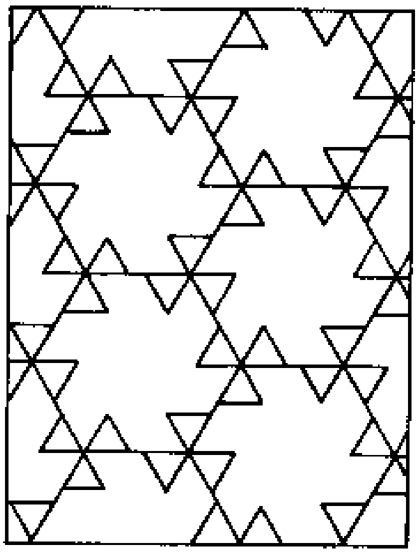
8)



9)



10)



Simmetria e ordine in una dimensione (fregi).

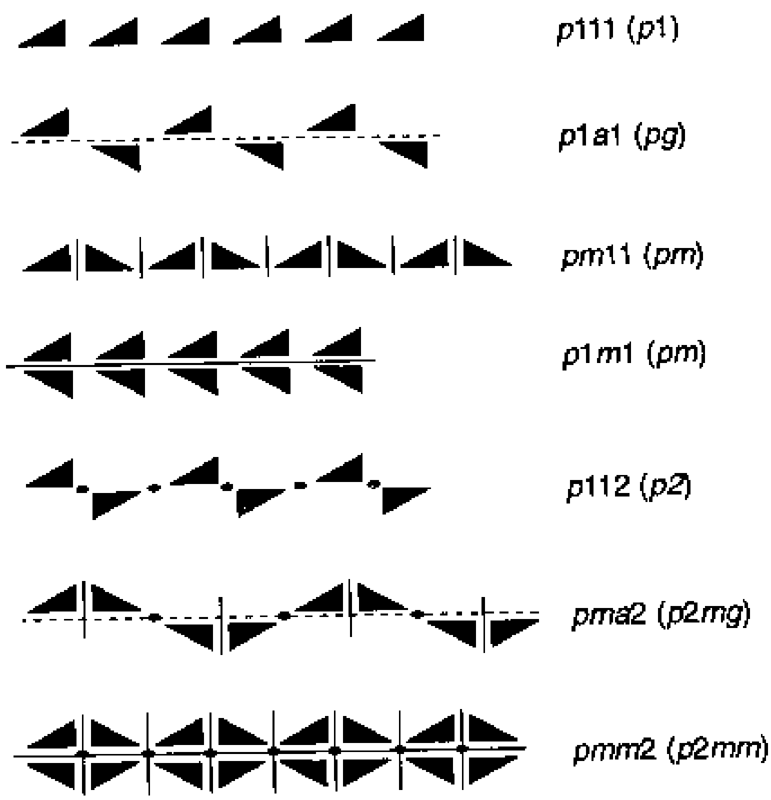
Quesito: In quanti modi oggetti con o senza simmetria possono essere organizzati in modo simmetrico e periodico in una dimensione?

I Osservazione: in oggetti che si estendono in una dimensione (fregi e cornici) non sono possibili assi di rotazione altri che binari. Assi ternari, quaternari, etc., generano porzioni dell'oggetto fuori dalla direzione del fregio.

II Osservazione: linee di riflessione con scorrimento possono esistere solo se lo scorrimento è lungo la direzione di riferimento, mai perpendicolari ad essa.

III Osservazione: linee di semplice riflessione possono esistere lungo la direzione assiale (orizzontale) e in direzione normale ad essa (verticale).

Si possono così costruire **7** gruppi monodimensionali, caratterizzati dal periodo di traslazione **a**, e da elementi di simmetria puntuali (2, m) o combinati (glide g).



La notazione estesa *pxyz* significa:

p primitivo (e non può essere altro!)
x simmetria di riflessione relativa all'asse verticale
y simmetria di riflessione relativa all'asse orizzontale
z simmetria rotazionale relativa all'asse verticale

Per 1 si intende nessuna simmetria
Per a si intende glide con traslazione lungo **a**

Notare che la notazione ridotta cambia l'etichetta a in g; non distingue i due gruppi *pm* (*pm11* e *p1m1*); riordina i simboli con l'asse binario davanti.

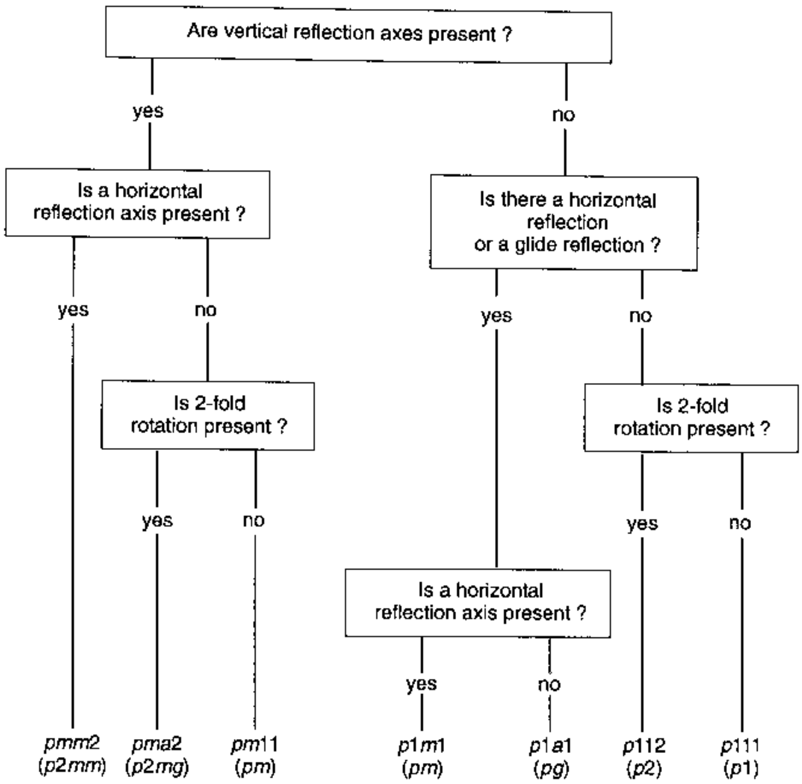
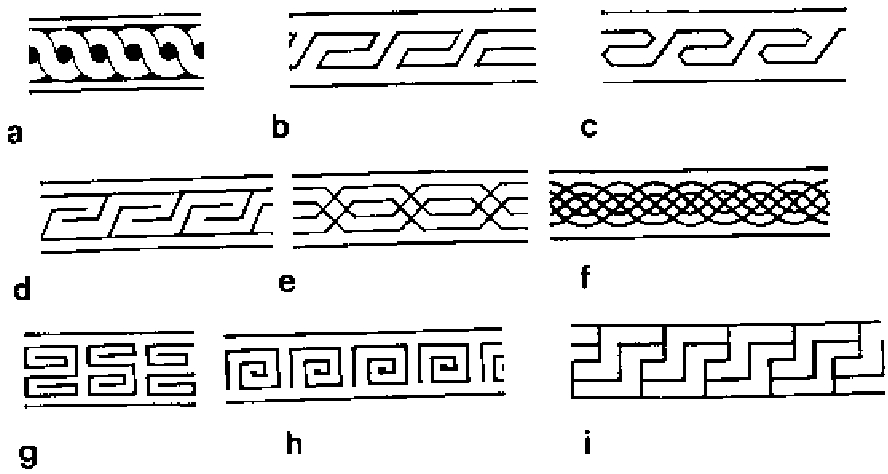


Diagramma di flusso per l'identificazione dei gruppi 1D.

Individuare i gruppi 1D dei seguenti fregi periodici:



Simmetria di colore:

Agli oggetti non si associa solamente una forma (geometria), ma anche una proprietà aggiuntiva (p.es. il colore).
Esempio *chimico*: oggetti con spin, momento magnetico, etc.

Se questa proprietà ha solo due stati possibili, on e off, up e down, etc., si hanno simmetrie di *colore bianco-nero*.

Esisterà quindi un nuovo elemento di simmetria: **il cambiamento di colore**.

Elementi 'normali' che cambiano il colore sono indicati con l'apice. 2 diventa 2'; m diventa m'.

2' è l'elemento di simmetria che ruota l'oggetto di 180° e ne cambia il colore!
m' è l'elemento di simmetria che riflette l'oggetto e ne cambia il colore.

Schema delle operazioni aggiuntive di simmetria di colore.

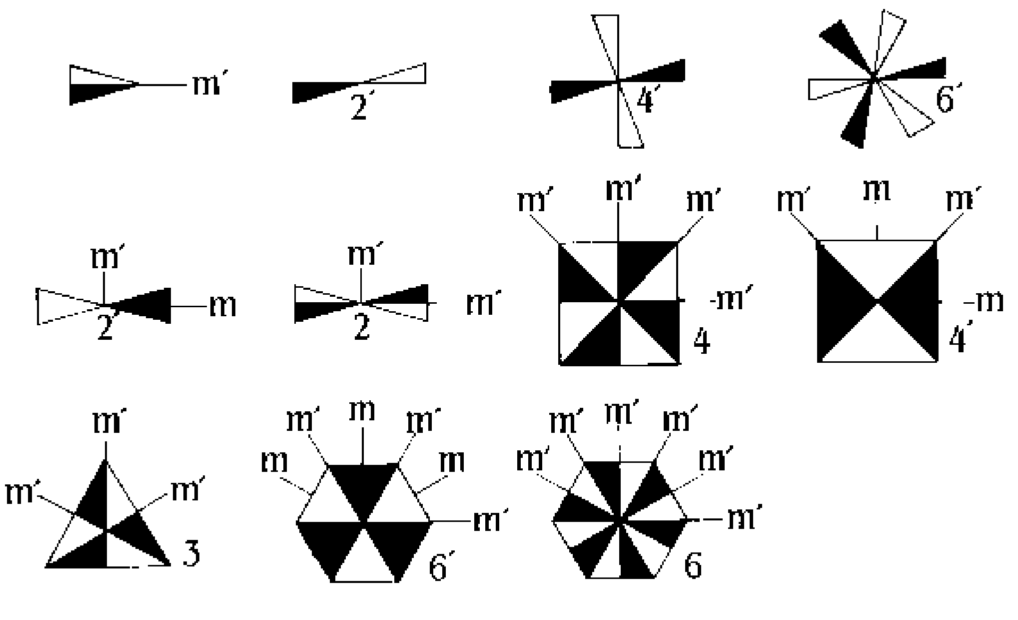


Fig. 2.11. The operation of two-colour (black/white) counterchange symmetry eleme (denoted by prime superscripts).

I gruppi monodimensionali sono **7**; quelli *colorati* **10**; Tot.: **17**
I gruppi planari sono **17**; quelli *colorati* **29**, Tot.: **46**.