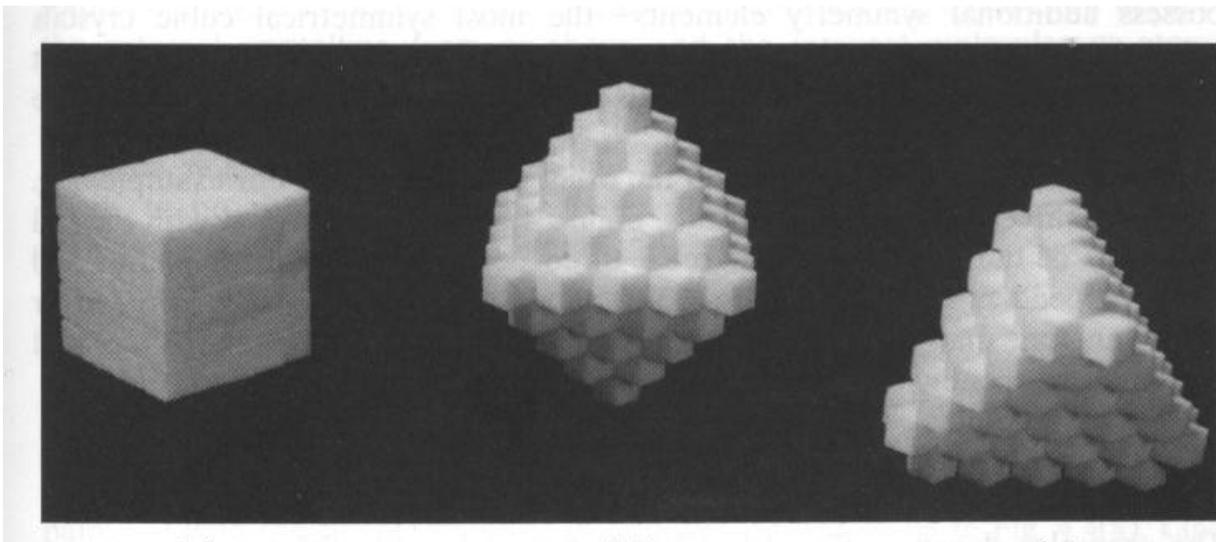


Simmetria morfologica e gruppi puntuali

Il sistema cristallino di un campione può essere determinato dall'osservazione morfologica o da una serie di misure di proprietà fisiche.

- P.es. cristalli che **mostrano** simmetria cubica (NaCl) ovviamente appartengono al **sistema** cubico. La forma della cella cristallina e quella del cristallo *coincidono*.
- Tuttavia, *altre* forme cristalline sono *compatibili* con la simmetria puntuale del reticolo cubico; in questi casi la forma della cella unitaria e l'aspetto esterno (o **abito**) *non* coincidono. CaF₂ cristallizza spesso sotto forma di ottaedri.



- L'abito è determinato da fattori complessi, chimici e fisici, per lo più di carattere cinetico.
- Come correlare diversi abiti alla simmetria reale del cristallo?

Basta osservare il tipo e numero di elementi di simmetria del cristallo:

- Un cubo ed un ottaedro hanno la stessa simmetria
- Un tetraedro ha minor simmetria
- Tutte e tre le *forme* posseggono 4 assi ternari inclinati di 109.47°, ovvero appartengono allo stesso sistema cristallino. NaCl e CaF₂ sono ambedue **cubici** (nonostante la diversa *morfologia*!)

Definizioni utili:

Una *trasformazione* geometrica che porta un oggetto in autocoincidenza è detta *operazione* di simmetria.

Elemento di simmetria: *ente geometrico* che permette l'esistenza di operazioni di simmetria.

Es.: un vettore di traslazione reticolare **a** (*elemento* di simmetria) permette l'esistenza di *operazioni* di simmetria caratterizzate dalla traslazione secondo $n\mathbf{a}$ (n intero, positivo, nullo o negativo).

Se l'operazione di simmetria lascia inalterato almeno un punto, si parla di simmetria puntuale.

Il luogo geometrico (punto, linea o piano) che è inalterato dall'operazione di simmetria coincide con l'elemento di simmetria.

Identità: operazione banale che lascia inalterato un oggetto
Simbolo (E)

In termini geometrici

in termini matriciali

E x, y, z in x, y, z

$$\begin{array}{l} |x'| \\ |y'| \\ |z'| \end{array} = \begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & |x| \\ 0 & 1 & 0 & |y| \\ 0 & 0 & 1 & |z| \end{array}$$

Piano di Riflessione: lascia inalterato l'oggetto per riflessione normale ad esso.

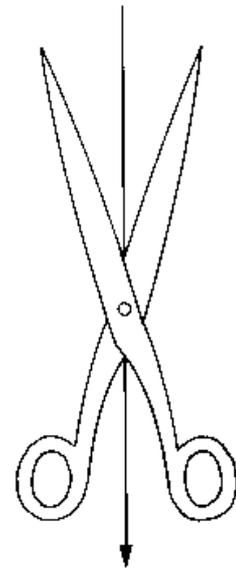
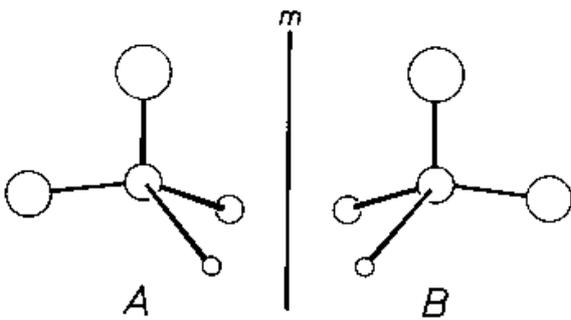
Simbolo = m

In termini geometrici

in termini matriciali

m_y x, y, z in $x, -y, z$

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$



Asse di rotazione: lascia indistinguibile un oggetto dopo rotazione intorno ad esso.

L'ordine dell'asse è dato da X , ove $X = 360^\circ/\epsilon$ ed ϵ è il minimo angolo diverso da 0° richiesto per avere autocoincidenza.

Asse binario: $X = 2; \epsilon = 180$ Simbolo (2)

In termini geometrici

in termini matriciali

2_y x, y, z in $-x, y, -z$

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

Asse ternario: $X = 3; \varepsilon = 120^\circ;$ Simbolo 3
 Asse quaternario: $X = 4; \varepsilon = 90^\circ;$ 4

$$4_z \quad x, y, z \quad \text{in} \quad y, -x, z \quad \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

Asse quinario: $X = 5; \varepsilon = 72^\circ;$ 5
 Asse senario: $X = 6; \varepsilon = 60^\circ;$ 6 etc.

N.B. una rotazione di 360° corrisponde con l'identità:
 $X = 1, \varepsilon = 360^\circ,$ Simbolo (1)

Centro di inversione: correla coppie di punti opposti rispetto ad esso tramite l'operazione di inversione.
 Simbolo (-1)

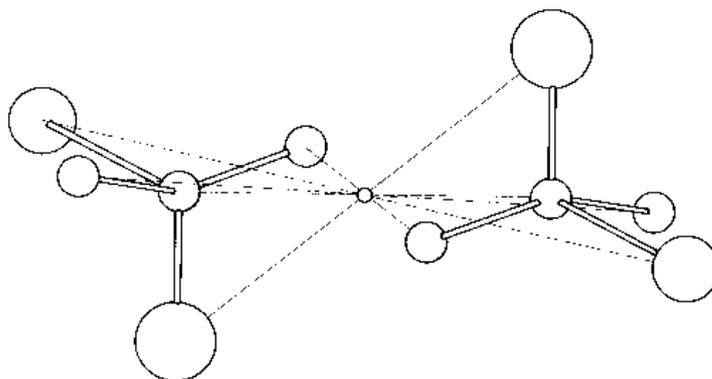


Fig. 5.11. The operation of an inversion centre (O) on asymmetric molecules

In termini geometrici in termini matriciali

$$-1 \quad x, y, z \quad \text{in} \quad -x, -y, -z \quad \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

Combinazione di operazioni di simmetria

(concettualmente, moltiplicazione)

$\mathbf{C} = \mathbf{A} * \mathbf{B}$ significa applicare un'operazione \mathbf{B} , poi la \mathbf{A} , per ottenere l'operazione \mathbf{C}

P.es. Due rotazioni consecutive concordi di 90° generano una rotazione di 180° : $\mathbf{2} = \mathbf{4} * \mathbf{4}$

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

P.es. Due rotazioni consecutive discordi di 90° generano una rotazione di 0° : $\mathbf{E} = \text{inv}(\mathbf{4}) * \mathbf{4}$ oppure $\mathbf{E} = \mathbf{4}^{-1} * \mathbf{4}$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \text{inv} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

P.es. Una rotazione di 180° seguita da una riflessione attraverso un piano perpendicolare all'asse binario equivale ad una inversione: $-\mathbf{1} = \mathbf{m}_y * \mathbf{2}_y$

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Esistono operazioni di simmetria che *concettualmente* derivano dalla combinazione di inversioni, riflessioni e rotazioni, ma le cui componenti non sono operazioni di simmetria dell'oggetto: operazioni composte.

Asse di rotoinversion: operazione di simmetria composta generata dall'applicazione successiva di una rotazione (X) ed una inversione (-1).

Simbolo (-X)

$$(-X) = (-1) * X$$

Assi di rotoinversione

-1: rotazione di 360° + inversione

$$-1 = -1 * 1$$

-2: rotazione di 180° + inversione

$$-2 = -1 * 2$$

Quindi **-2 = m**

-3: rotazione di 120° + inversione

$$-3 = -1 * 3$$

-4: rotazione di 90° + inversione

$$-4 = -1 * 4$$

-4_z x, y, z in -y, x, -z

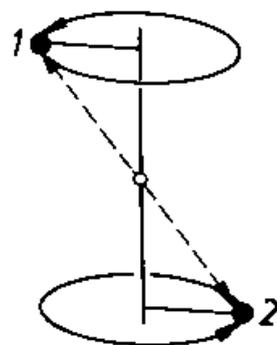
$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

-6: rotazione di 60° + inversione

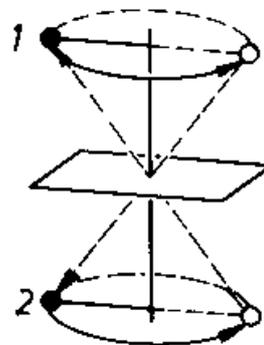
$$-6 = -1 * 6$$

-1: rotazione di 360° + inversione

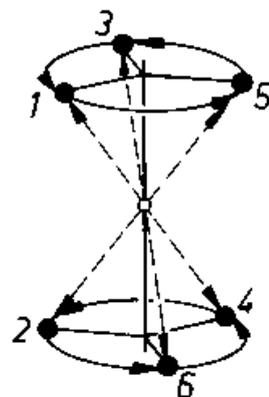
$$-1 = -1 * 1$$



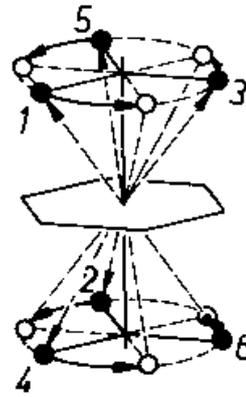
a) 1 = inversion centre



b) 2 = m



c) $\Delta \bar{3} \equiv 3 + \bar{1}$



d) $\circlearrowleft 6 \equiv 3 \perp m$

Solo assi di rotoinversione di ordine dispari (-1 e -3) implicano la presenza effettiva di un centro (-1) di inversione.

L'applicazione successiva di due rotoinversioni -4 (attorno allo stesso asse) genera una rotazione di 180° (asse binario).

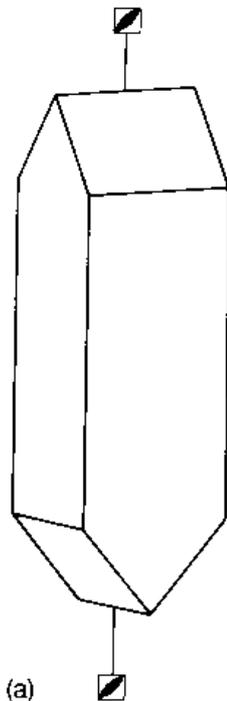
$$\mathbf{2}_z = -\mathbf{4}_z * -\mathbf{4}_z$$

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Assi di rotoriflessione: operazioni di simmetria composta generate dall'applicazione successiva di una rotazione intorno ad un asse (X) ed una riflessione nel piano normale ad esso (-2 = m).

Simbolo (S_x)

$$(\mathbf{S}_x) = (-\mathbf{2}) * \mathbf{X}$$



Le operazioni ad esso associate non sono **nuove** operazioni di simmetria: infatti si dimostra che:

$$\mathbf{S}_1 = \mathbf{m}; \quad \mathbf{S}_2 = -\mathbf{1}; \quad \mathbf{S}_3 = -\mathbf{6}; \quad \mathbf{S}_4 = -\mathbf{4}; \quad \mathbf{S}_6 = -\mathbf{3}$$

Definizione di Gruppo matematico:

Collezione di elementi caratterizzati da una operazione, detta di *moltiplicazione* tale che:

1. Esiste l'elemento neutro;
2. Per ogni elemento esiste l'elemento inverso;
3. Il *prodotto* tra due elementi appartiene alla collezione.

Esempi:

L'insieme dei numeri interi, negativi, nulli e positivi. Esso costituisce **gruppo** rispetto all'operazione di **addizione** (+), con elemento nullo lo 0 ed inverso $\text{inv}(n) = (-n)$, dato che per ogni n :

1. $n = n + 0$
2. $0 = n + (-n)$
3. $n+m$ appartiene all'insieme

L'insieme dei numeri razionali (tranne lo zero!). Esso costituisce **gruppo** rispetto all'operazione di **moltiplicazione** (*), con elemento nullo 1 ed inverso $\text{inv}(n) = n^{-1}$, dato che per ogni n :

1. $n = n * 1$
2. $1 = n * \text{inv}(-n)$
3. $n*m$ appartiene all'insieme

Gruppo di simmetria: collezione di *operazioni* (non elementi!) di simmetria che soddisfano le definizioni di gruppo, e per cui il prodotto è l'applicazione successiva ordinata delle operazioni di base.

Non è detto che $\mathbf{A*B} = \mathbf{B*A}$, ovvero il prodotto non è *necessariamente* commutativo (vedi l'algebra delle matrici...).

Per i gruppi di simmetria, E (o 1) è l'elemento neutro.

$\text{inv}(-1) = \mathbf{E}$; $\text{inv}(\mathbf{m}) = \mathbf{E}$;
 $\text{inv}(\mathbf{X}) = \text{rotazione di } -360/\mathbf{X}^\circ$;
 $\text{inv}(-\mathbf{X}) = \text{rotoinversione di } -360/\mathbf{X}^\circ$

Simmetria molecolare (puntuale):

Ogni molecola (rigida e statica...) ha una ben determinata simmetria, caratterizzata da elementi di simmetria ed operazioni di simmetria che costituiscono un gruppo.

Il gruppo puntuale contiene tutte le operazioni di simmetria e può essere caratterizzato dalla notazione di Schönflies (tipica per i chimici) o quella di Hermann-Mauguin (tipica per i fisici, i cristallografi ed i mineralogisti).

Esiste una corrispondenza biunivoca tra le due notazioni.

E' anche possibile caratterizzare la morfologia di un cristallo (o qualsiasi altro oggetto finito) con le stesse notazioni.

Esempi:

Molecola:	H-M	Sch.
CH ₃ -CHFCl	1	C ₁
m-[CH(OH)COOH] ₂ , ac. Mesotartarico	-1	C _i
1-cloronaftalene, o NOCl	m	C _s
E-1,2-dicloroetilene	2/m	C _{2h}
Difenilacetilene, staggered	222	D ₂
Z-1,2-dicloroetilene	mm2	C _{2v}
Etilene	mmm	D _{2h}
Naftalene	mmm	D _{2h}
C(SCH ₃) ₄	-4	S ₄
XeOF ₄	4mm	C _{4v}
C ₃ H ₄ allene	-42m	D _{2d}
[PtCl ₄] ²⁻	4/mmm	D _{4h}
IO ₃ ⁻ , SeO ₃ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻	3m	C _{3v}
Cicloesano a sedia	-3m	D _{3d}
H ₃ BO ₃	-6	C _{3h}
Esazacoronene	6/m	C _{6h}
Esafenilbenzene (propeller)	622	D ₆
NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PF ₅	-6m2	D _{3h}
Benzene	6/mmm	D _{6h}
C(CH ₃) ₄ (sfalsato)	23	T

CH ₄		-43m	T _d
SF ₆ , C ₈ H ₈ cubano		m-3m	O _h
Etano, φ = 0, 120, 240°	eclissato	-6m2	D _{3h}
Etano, φ = 60, 180, 300°	sfalsato	-3m	D _{3d}
Etano, φ ≠ k*60°		32	D ₃

Gruppi puntuali non cristallografici:

CO, HCN, CN ⁻		∞m	C _{∞v}
H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₂		∞/mm	D _{∞h}
Ferrocene eclissato		5/mm2	D _{5h}
Ferrocene sfalsato		-10m2	D _{5d}
S ₈		-82m	D _{4d}
C ₆₀		2/m -3 -5	I _h

Tabella 1.3 I gruppi-punto cristallografici

Sistema	Simboli dei gruppi-punto		Numero di poli della forma generica	Simmetria di diffrazione
	Internazionale	di Schönflies		
Triclino	1	C ₁	1	1̄
Monoclino	1̄	S ₂ (C ₂)	2	2/m
	2	C ₂	2	
	m	C _v	2	
Ortorombico	2/m	C _{2h}	4	mmm
	mm	C _{2v}	4	
	222	D ₂ (V)	4	
	mmm	D _{2h} (V _h)	8	
Trigonale	3	C ₃	3	3̄
	3̄	S ₆ (C _{3i})	6	3̄m
	3m	C _{3v}	6	
	32	D ₃	6	
	3̄m	D _{3d}	12	
4	C ₄	4	4/m	
4̄	S ₄	4		
4/m	C _{4h}	8		
4mm	C _{4v}	8		
42m	D _{2d}	8		
42	D ₄	8		
Tetragonale	4/mmm	D _{4h}	16	4/mmm
	6	C ₆	6	6/m
	6̄	C _{3h}	6	
	6/m	C _{6h}	12	
	6mm	C _{6v}	12	
	6m2	D _{3h}	12	
	62	D ₆	12	
6/mmm	D _{6h}	24		
Cubico	23	T	12	m3
	m3	T _h	24	m3m
	43m	T _d	24	
	43	O	24	
	m3m	O _h	48	

Determinazione sistematica del gruppo puntuale

Primi passi:

1. Determinare quanti più possibili elementi di simmetria sono presenti;
2. Determinare se ci sono uno o più assi di ordine superiore a 2 (tipo 3, 4, etc.)
3. Determinare se c'è un centro di inversione.

Usare un diagramma di flusso del tipo:

2.3 | Molecular structure

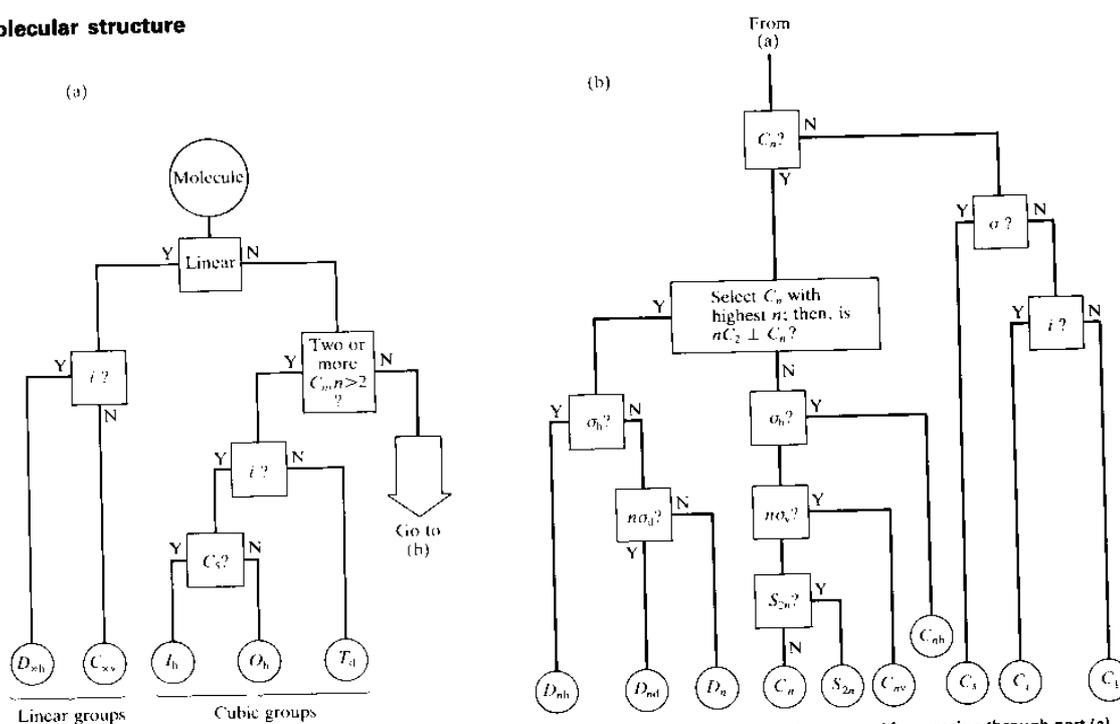


Fig. 2.12 The decision tree for identifying a molecular point group. After passing through part (a), go to part (b) if necessary.

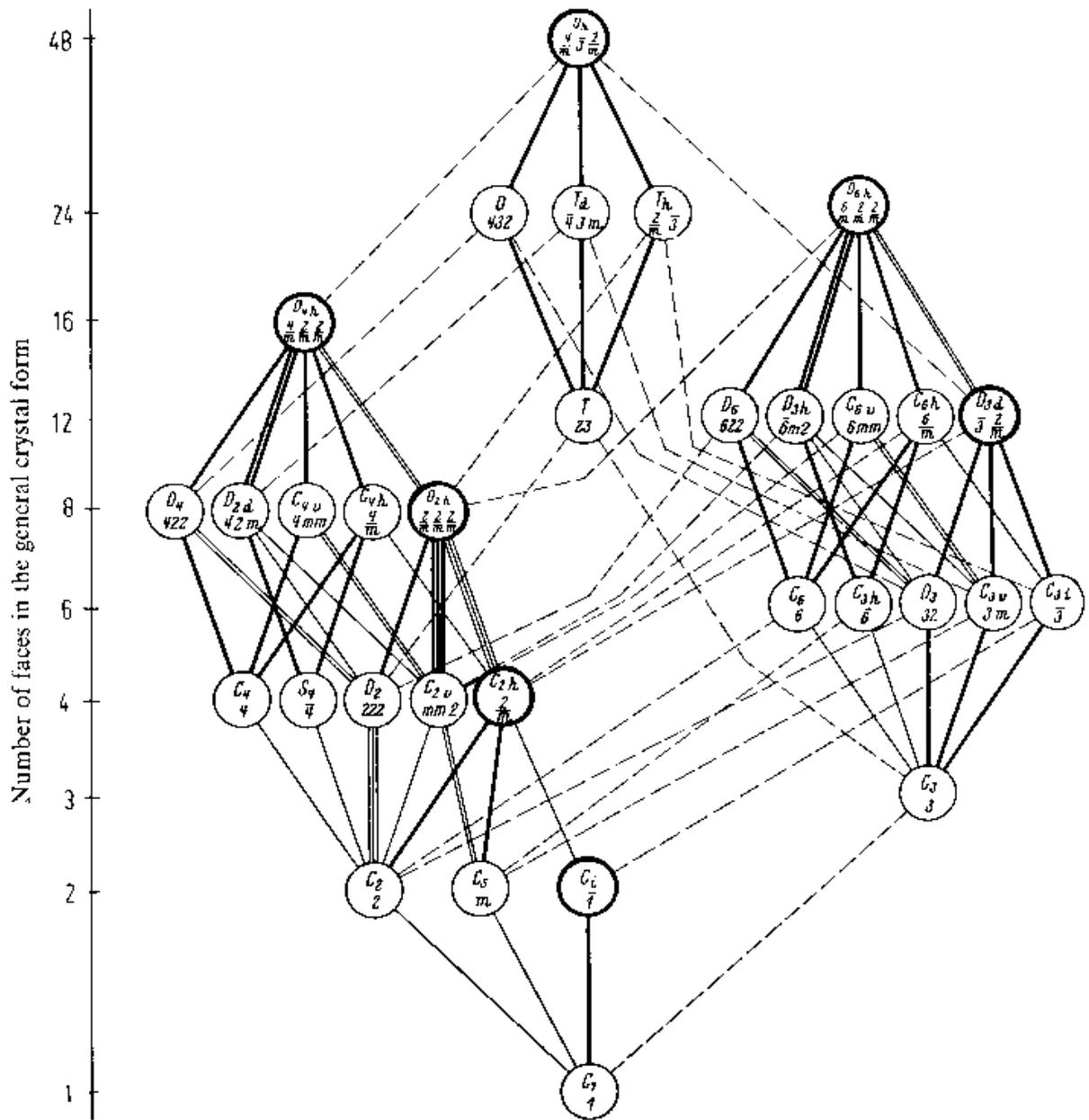


Fig. 8.3. The crystallographic point groups and their subgroups, after Hermann [18]. The circles corresponding to the highest symmetry group of each crystal system are *outlined in bold*. *Double or triple lines* indicate that the supergroup is related to the subgroup in two or three inequivalent settings. Connecting lines between point groups of the same crystal system are *bold*, all others are *plain* or *dashed*. The presence of a line of any sort indicates that the lower group is a subgroup of the higher. On the ordinate is given the order of the point group, i.e. the number of faces in the general crystal form

Regole di nomenclatura di Hermann-Mauguin:

- X_2 = asse di rotazione X e assi binari ad esso \perp
 X_m = asse di rotazione X e piani di rifl. ad esso $//$
 $-X_2$ = asse di rotoinversione X e assi binario ad esso \perp
 $-X_m$ = asse di rotoinversione X e piani di rifl. ad esso $//$
 $X/mm(m)$ = asse di rotazione X e piani di rifl. sia $// \perp$

I diversi gruppi puntuali cristallografici (**32 classi** cristalline) possono essere classificati nei **7 sistemi** cristallini:

Table 3.1 The seven crystal systems, their corresponding Bravais lattices and symmetries

System	Bravais lattices	Axial lengths and angles	Characteristic (minimum) symmetry	Point groups ¹	
				Enantiomorphous ²	Non-enantiomorphous ^{3,4}
Cubic	$P I F$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 triads equally inclined at 109.47°	23, 432	$*m\bar{3}, \bar{4}3m, *m\bar{3}m$
Tetragonal	$P I$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 rotation tetrad or inversion tetrad	4, 422	$\bar{4}, *4/m, *4/mmm$ $4mm, \bar{4}2m$
Orthorhombic	$P I C F$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 diads equally inclined at 90°	222	$mm2, *mmm$
Trigonal ⁵	$P R$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 rotation triad or inversion triad (= triad + centre of symmetry)	3, 32	$*\bar{3}, 3m,$ $*\bar{3}m$
Hexagonal	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1 rotation hexad or inversion hexad (= triad + perp. mirror plane)	6, 622	$\bar{6}, *6/m, *6/mmm$ $6mm, \bar{6}m2$
Monoclinic	$P C$	$a = b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta > 90^\circ$	1 rotation diad or inversion diad (= mirror plane)	2	$m, *2/m$
Triclinic	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	None	1	$*\bar{1}$

¹ The ten polar point groups possess a unique axis not related by symmetry; they are a sub-group of the point groups which do not possess a centre of symmetry and are equally divided between the enantiomorphous point groups (1, 2, 3, 4, 6) and non-enantiomorphous point groups ($m, mm2, 3m, 4mm, 6mm$).

² The eleven enantiomorphous point groups are those which do not possess a plane or a centre of symmetry. Hence enantiomorphous crystals can exist in right- or left-handed forms.

³ The twenty-one non-enantiomorphous point groups are these which possess a centre and/or a plane of symmetry.

⁴ Eleven of the twenty-one non-enantiomorphous point groups possess a centre of symmetry (indicated by a *). Crystals which have a centre of symmetry do not exhibit certain properties, e.g. the piezoelectric effect.

⁵ Trigonal crystals may be represented either by the hexagonal P lattice or the rhombohedral R lattice.

Nel sistema cubico:

il primo simbolo si riferisce alla direzione x (o y, o z)

il secondo agli assi ternari, il terzo agli assi paralleli alle diagonali di faccia (od ai piani normali ad esse)

Quindi, per un cubo: $4/m\ 3\ 2/m$, spesso abbreviato in $m\ 3m$

Per un tetraedro, il gruppo puntuale ha simbolo $-43m$

Nel sistema ortorombico:

i tre simboli riguardano gli assi x, y e z, nell'ordine

Un prisma retto ha simmetria $2/m\ 2/m\ 2/m$ (ovvero mmm)

Una piramide rettangolare retta ha simmetria $mm2$

Nel sistema monoclinico:

l'unico simbolo si riferisce all'asse y: può essere 2, m o $2/m$

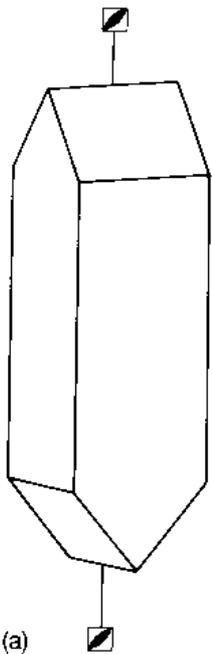
Nel sistema triclinico: Esistono solo 1 e -1

Nei sistemi tetragonale, esagonale e trigonale:

il primo simbolo si riferisce all'asse unico (z)

gli altri due a direzioni perpendicolari ad esso, lungo gli assi x (o y) e le bisettrici di ciascun quadrante (o sestante)

Il gruppo puntuale è $-4\ 2\ m$



Quanto sono comuni queste classi cristalline?

- Non esistono casi reali di cristalli delle classi 432 e -6
- 50% dei composti inorganici = m e $2/m$
- 30-40% dei composti organici = classe $2/m$
- composti biologici chirali = spesso classe 2

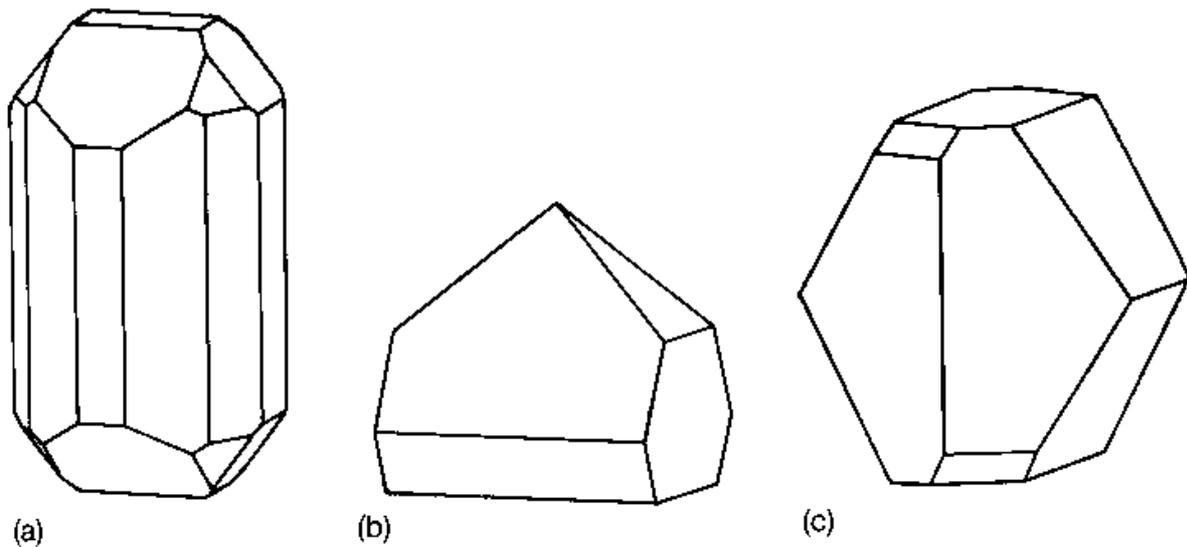


Fig. 4.3. Orthorhombic crystals (a) PbSO_4 (mmm), (b) $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($mm2$), (c) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (222) (from *Introduction to Crystallography*, 3rd edn, by F. C. Phillips, Longman, 1977).

- Questi tre cristalli hanno ovviamente forme diverse (ed anche simmetrie) diverse: appartengono a **classi cristalline** differenti (gruppi *puntuali* diversi).
- Una volta aggiunto il centro di inversione (che tutti i *reticoli* posseggono!), questi cristalli hanno simmetria puntuale mmm , e quindi appartengono tutti al **sistema** ortorombico.
- Così come erano stati individuati 10 gruppi planari cristallografici indipendenti, esistono solo 32 gruppi puntuali 3D cristallografici, compatibili cioè con la traslazione. (J.F.C.Hessel, 1830)

**Ma questi cristalli hanno simmetria diverse:
avranno anche proprietà fisiche diverse?**

Le proprietà fisiche (ottiche, termiche, magnetiche, etc.) sono normalmente espresse in termini di *coefficienti*, ovvero come rapporto tra due quantità misurabili.

Esempi: $A = \epsilon c l$ (coefficiente di estinzione molare)
 $\mathbf{m} = \alpha \mathbf{E}$ (polarizzabilità)

Le quantità misurabili sono spesso **vettori** (dotati di modulo e direzione), o più raramente *scalari* (non dipendono dalla direzione)

I cristalli sono oggetti **anisotropi** e comportano una descrizione delle proprietà fisiche in termini vettoriali.

Solo in qualche caso (alte simmetrie, cristalli *isotropi*) o per certe proprietà (T, calore, ϵ , etc.) si incontrano grandezze scalari.

Come caratterizzare dal punto di vista della simmetria e delle diverse proprietà fisiche le 32 classi cristalline?

Enantiomorfismo

(cristalli non sovrapponibili alla propria immagine speculare).

- Il gruppo puntuale (1) – C_1 è detto *asimmetrico*;
- Gli altri gruppi puntuali che hanno solamente assi di rotazione propri sono detti *chirali* o *dissimmetrici*;
I gruppi enantiomorfi sono:
X: (1), 2, 3, 4, 6 gruppi C_n ;
X2: 222, 32, 422, 622 gruppi D_n ;
X3: 23, 432 gruppi T, O
- *Molecole* enantiomorfe sono dette *enantiomeri*.
- Cristalli che contengono un enantiomero **risolto** possono solamente appartenere a una delle classi enantiomorfe.

Attività ottica: abilità di molecole o cristalli a ruotare il piano della luce polarizzata.

- Può esistere solamente in gruppi puntuali *enantiomorfi*.

Attività ottica cristallina:

- Il cristallo è otticamente attivo, ma la sua attività ottica è persa quando esso è sciolto o fuso.
- Sono enantiomorfe sia la *morfologia* che la *struttura*.
- Esempi: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (222), SiO_2 (quarzo, 32), $NaClO_3$ (23).

Attività ottica molecolare:

- I cristalli di molecole enantiomere sono enantiomorfi, e l'attività ottica viene conservata per dissoluzione o fusione. La proprietà ottica è assegnata non all'impaccamento cristallino, ma alla dissimmetria molecolare.

Esempi: acido D-tartarico (2), otticamente *attivo*
acido DL-tartarico (-1), racemato, *inattivo*
acido meso-tartarico (-1), *inattivo*

- Cristalli dei gruppi puntuali m , $mm2$, -4 e $-42m$ possono mostrare **altre** proprietà ottiche, diverse dalla rotazione della luce polarizzata (birifrangenza, pleocroismo, dispersione)

Piezolettricità:

capacità di un cristallo di sviluppare separazione di cariche su facce opposte per pressione o tensione lungo certe direzioni.

- Esempio: cristalli di quarzo (32) tagliati normalmente ad **a**.

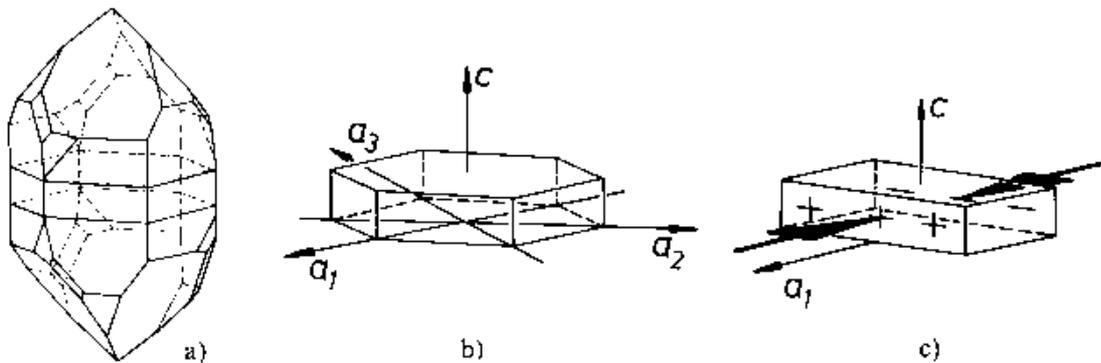


Fig. 8.21 a-c. The piezoelectric effect in a quartz plate arising from pressure along a polar axis, here parallel to the a_1 axis

- La direzione di pressione o tensione è una direzione *polare*.
- Assi **polari** sono quelli la cui inversione porta a cambiamento di proprietà fisiche (direzioni parallele ed antiparallele).
- Pressione o tensione sviluppano cariche opposte.

- Effetto *reversibile*: applicando un campo elettrico, i cristalli si espandono o si comprimono.
- L'effetto piezoelettrico si osserva solamente in gruppi puntuali che hanno assi polari (che, *ovviamente*, sono non-centrosimmetrici).
- I gruppi in cui l'effetto piezoelettrico è possibile sono **20** dei **21** gruppi che non posseggono centri di inversione (tranne il 432!).
- Applicazioni tecnologiche: amplificatori, microfoni, componenti elettronici.
- Radio a Galena (PbS, -43m), bilance e orologi al quarzo.

Piroelettricità:

capacità di un cristallo a sviluppare cariche opposte su facce opposte se scaldato. Se raffreddato, si sviluppano cariche di segno opposto.

Esempio: Tormalina (3m).

- I cristalli piroelettrici hanno un dipolo permanente. Il cambio di temperatura modifica l'entità (modulo) del dipolo.
- L'effetto è temporaneo, per conduzione le cariche vengono più o meno rapidamente dissipate.
- L'effetto piroelettrico è possibile solamente in quei gruppi puntuali le cui operazioni di simmetria non alterano la direzione del dipolo, ovvero i gruppi 2, 3, 4 e 6; mm2, 3m, 4mm e 6mm (il dipolo giace lungo l'asse unico) e i gruppi 1 ed m. (10 gruppi puntuali).
- L'effetto piroelettrico si osserva solamente in questi 10 gruppi puntuali (che, *ovviamente*, sono non-centrosimmetrici).
- I **10** gruppi **polari** sono quindi:

1	2	3	4	6
m	mm2	3m	4mm	6mm
- Tutti i gruppi 'piroelettrici' sono anche piezoelettrici (NON vale il contrario!)

Momento Dipolare Molecolare:

Per molecole 'isolate', posseggono un momento dipolare (**permanente**) non-nullo quelle appartenenti alle classi di simmetria che premettono la *pireoelettricità*.

La misura del momento dipolare permette di ottenere informazioni stereochimiche di molecole normalmente gassose, non facilmente ottenibili come cristalli.

Esempio: PF_3 ha un momento dipolare, BF_3 no.
Infatti, PF_3 è piramidale ($-6m2$), mentre BF_3 è planare ($3m$).

Ferroelettricità:

capacità di un cristallo a sviluppare cariche opposte su facce opposte se sottoposto ad un campo elettrico.

Valgono le stesse regole della piroelettricità.

Esempio: BaTiO_3 .

- Ad alta T ($> T$ Curie), cubico $m3m$ (struttura perovskite);
- A bassa T ($< T$ Curie), si distorce (due assi si accorciano, uno si allunga): tetragonale $4mm$;
- Ulteriore diminuzione di T porta successivamente a $mm2$ e poi a $3m$ (tutti gruppi polari).

Ricapitolando:

- **I sistemi cristallini sono 7**

Triclino, Monoclino, Ortorombico, Trigonale, Esagonale, Tetragonale, Cubico

- **I reticoli di Bravais sono 14**

Triclino P, Monoclino P,C; Ortorombico P,C,I,F; Romboedrico R, Esagonale P, Tetragonale P,I, Cubico P,I,F;

- **I gruppi puntuali cristallografici sono 32 (classi)**

- **I gruppi puntuali centrosimmetrici sono 11**

- **I gruppi puntuali non-centrosimmetrici sono 21**

- **I gruppi puntuali enantiomorfi sono 11**

- **I gruppi puntuali 'otticamente attivi' sono 11 (+4 = 15)**

- **I gruppi puntuali 'piezoelettrici' sono 20**

- **I gruppi puntuali 'piroelettrici' sono 10 (polari)**

Elementi di simmetria traslazionale

Traslazione: operazione che non riorienta un oggetto ma lo sposta di un multiplo di un vettore (reticolare).

In termini geometrici

in termini matriciali
(somma di vettori)

$T(n,m,p)$ x, y, z in $x+na, y+mb, z+pc$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} na \\ mb \\ pc \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Asse di rotazione elicogiro o screw: genera operazioni **composte** da una *rotazione* propria ed una *traslazione* di una frazione di un vettore traslazionale.

- Angolo di rotazione $\epsilon = 360^\circ/X$ ($X = 1, 2, 3, 4, 6$)
- Traslazione di un vettore \mathbf{s} parallelo all'asse \mathbf{t} (di lunghezza τ), dove s è la componente elicogira.

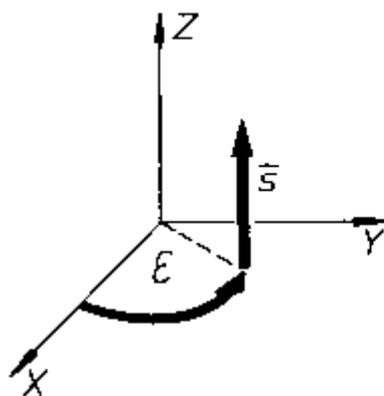


Fig. 9.5. The handedness of a screw axis

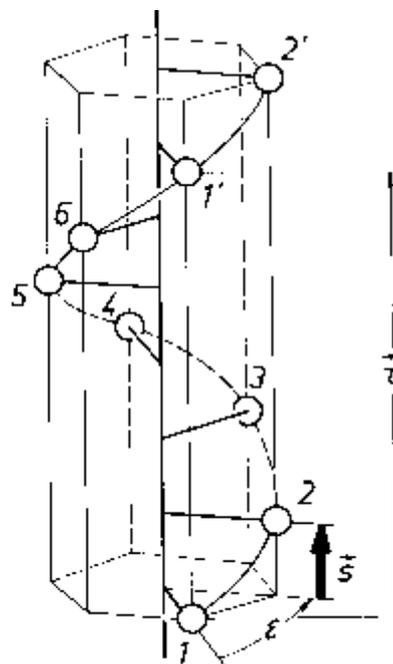


Fig. 9.6. Operation of a 6-fold screw axis 6_1 on a point lying off the axis

- Si dimostra che s può valere solo $0, \tau/X, 2\tau/X, \dots, (X-1)\tau/X$;
- Le diverse operazioni indipendenti sono $X_0, X_1, X_2, \dots, X_{X-1}$

Ovviamente $X_0 = X$;

- Per assi elicogiri binari esiste solo 2_1 ;
- Per assi elicogiri ternari esistono solo 3_1 e 3_2 ;
 3_1 e 3_2 sono mutuamente enantiomorfi.
- Per assi elicogiri quaternari esistono solo 4_1 , 4_2 , 4_3 ;
 4_1 e 4_3 sono mutuamente enantiomorfi.

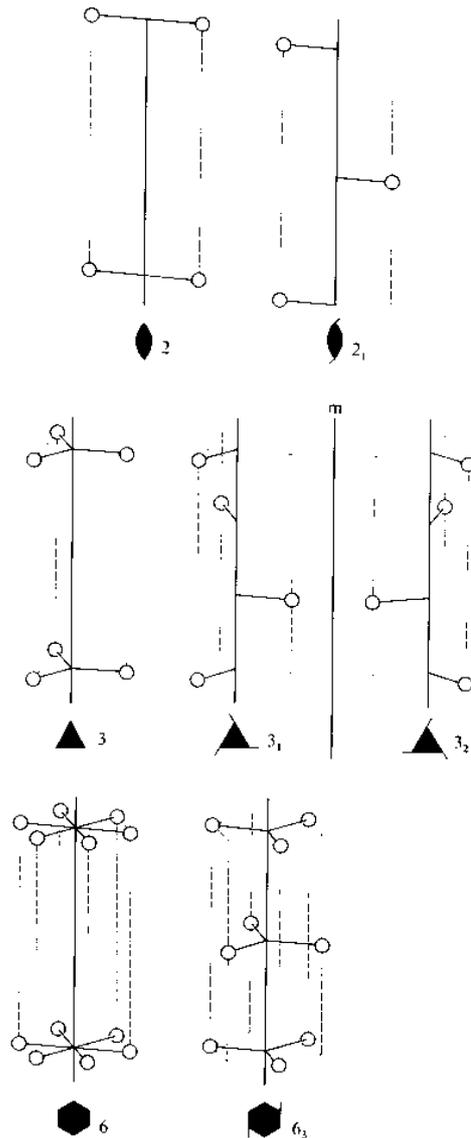


Fig. 9.8. Operation of rotation and screw axes on a point lying off them. The enantiomorphous pairs 3_1 - 3_2 , 6_1 - 6_5 and 6_2 - 6_4 are given together. 4_1 , 4_2 and 4_3 are shown in Fig. 9.7

- Per assi elicogiri senari esistono solo 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5 ;
 6_1 e 6_5 sono mutuamente enantiomorfi.
 6_2 e 6_4 sono mutuamente enantiomorfi.

In termini matriciali: $\mathbf{x}' = \mathbf{M}\mathbf{x} + \mathbf{s}$ (rotazione + traslazione)

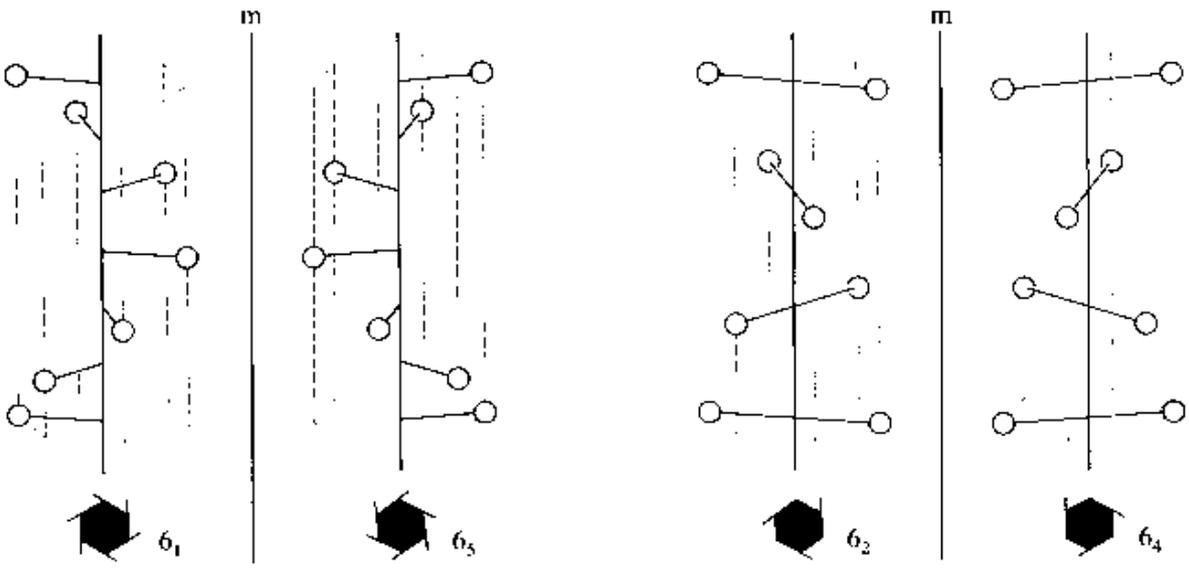
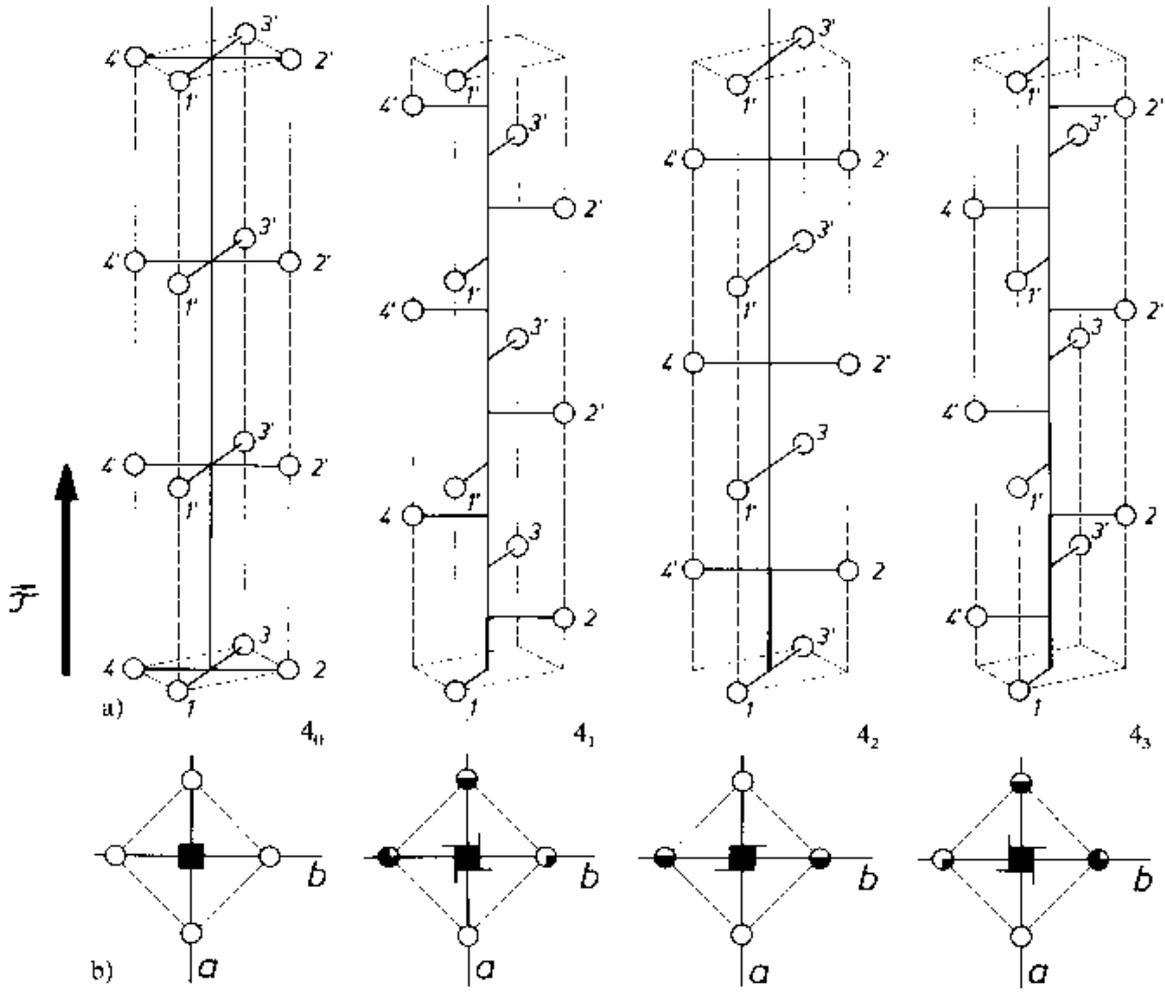
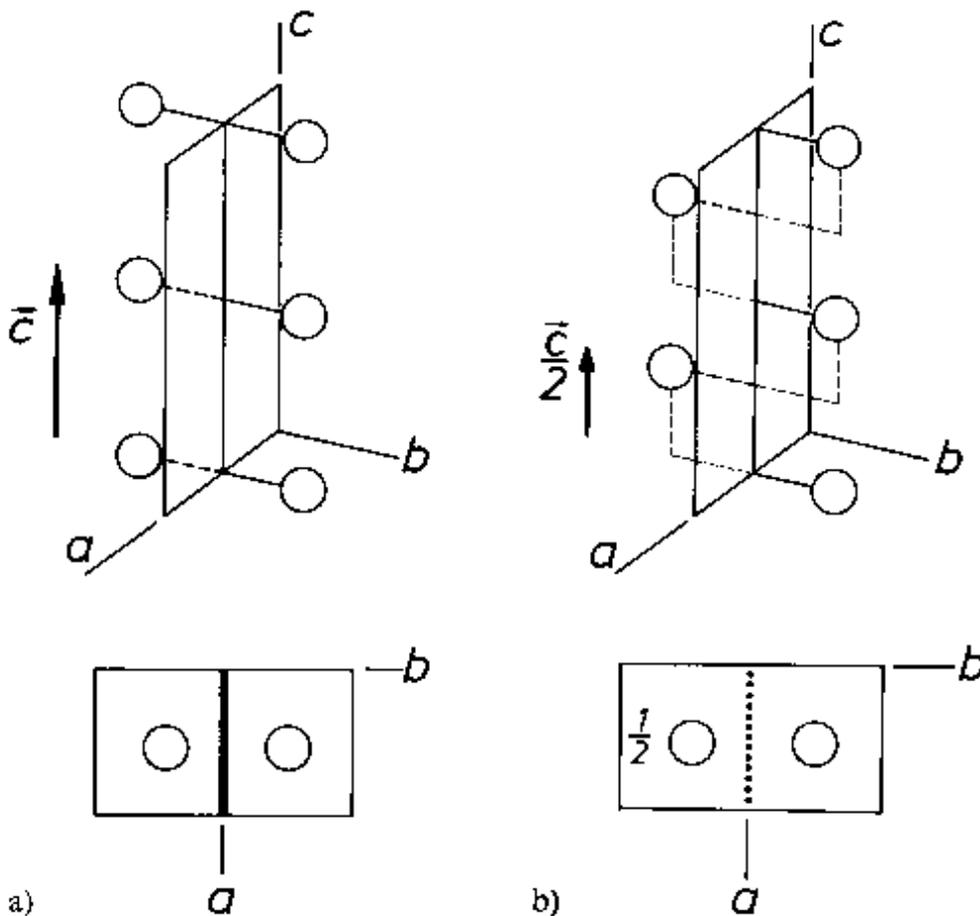


Fig. 9.8 (continued)

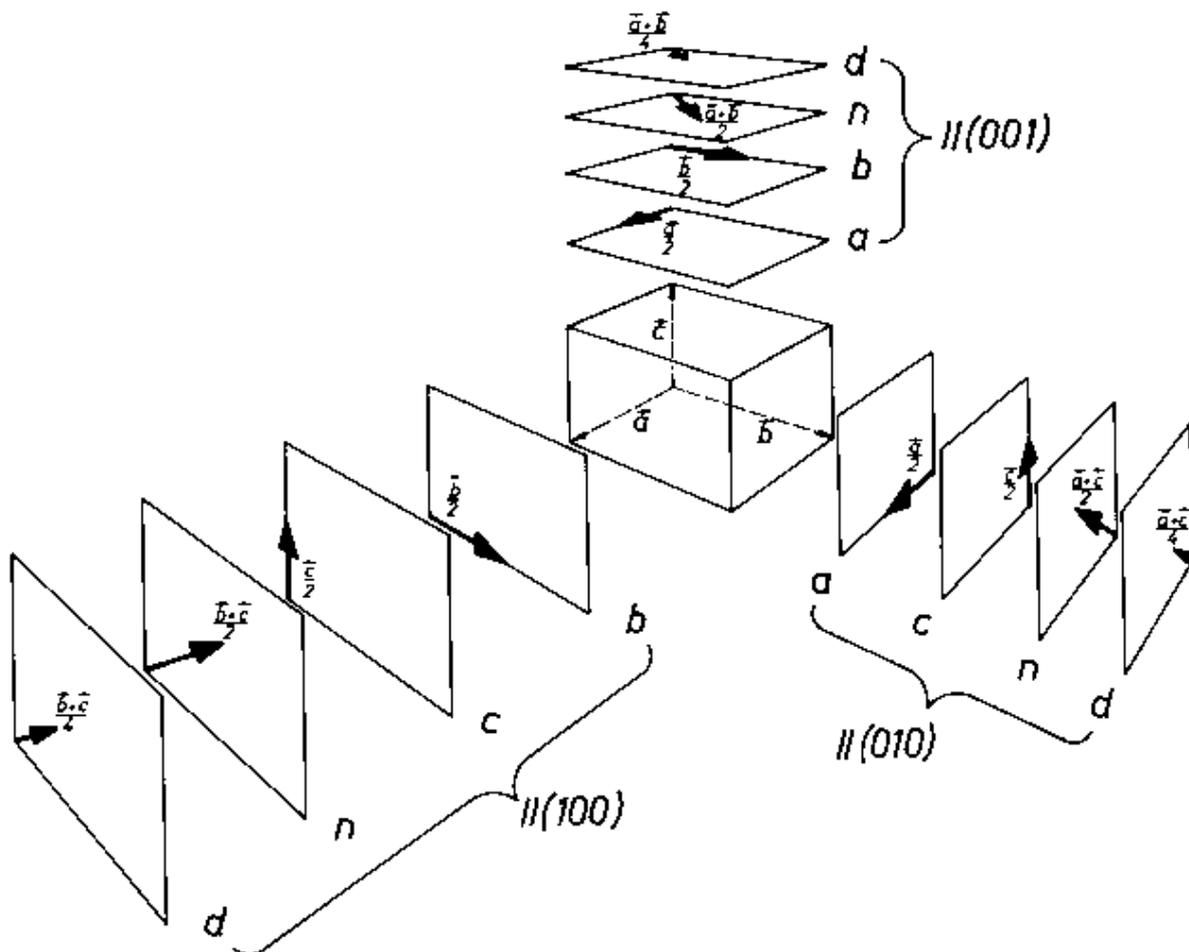
Piano di riflessione con scorrimento (glide plane): genera operazioni **composte** da una *riflessione* propria ed una *traslazione* di una frazione di un vettore traslazionale.

- Riflessione
- Traslazione di un vettore \mathbf{g} parallelo al piano glide, dove \mathbf{g} è la componente di scorrimento.

Tipicamente, \mathbf{g} è metà della traslazione di reticolo parallela al piano glide, ovvero $\mathbf{g} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\tau}$



Piano glide di tipo *a*:
 riflessione normale ad un piano con traslazione di $\frac{1}{2} \mathbf{a}$.
 Piano glide di tipo *b*:
 riflessione normale ad un piano con traslazione di $\frac{1}{2} \mathbf{b}$.
 Piano glide di tipo *c*:
 riflessione normale ad un piano con traslazione di $\frac{1}{2} \mathbf{c}$.
 Esempio di Piano glide di tipo *n*: (diagonale)
 riflessione normale ad un piano con traslazione di $\frac{1}{2} (\mathbf{a}+\mathbf{b})$.
 Esempio di Piano glide di tipo *d*: (diamond, raro)
 riflessione normale ad un piano con traslazione di $\frac{1}{4} (\mathbf{t}_1+\mathbf{t}_2)$.



In termini matriciali: $\mathbf{x}' = \mathbf{M}\mathbf{x} + \mathbf{g}$ (riflessione + traslazione)

Gruppi spaziali.

Combinando i **32 gruppi puntuali** con i **14 Reticoli di Bravais** (ovvero associando alle operazioni puntuali le operazioni di traslazione) si possono **ottenere 230 Gruppi Spaziali** (e non $32 \times 14 = 448!$)

I gruppi spaziali, determinati *indipendentemente* da Fedorov (Mosca.), Sohncke (Monaco), Schönflies (Gottinga) e Barlow (Londra) verso la fine del 1800, sono **veri gruppi** matematici che contengono simmetrie puntuali, traslazionali e composte (assi screw e piani glide).

Qualsiasi sistema 3D ordinato DEVE appartenere ad uno delle 230 tipologie possibili, così come in 2D erano possibili solamente 17 gruppi planari.

I diversi gruppi spaziali indicano la relazione reciproca di motivi nello spazio, senza definire la forma e l'orientazione del motivo di base.

P.es. AgClO_4 ed urea NH_2CONH_2 mostrano lo stesso gruppo spaziale (I-4m2) ma strutture (motivi molecolari o ionici) completamente diverse!

L'intera catalogazione è distribuita dalle Tabelle Internazionali per le Cristallografia, che utilizza la simbologia di Hermann-Mauguin.

Il simbolo H-M contiene dapprima una lettera maiuscola, che individua il reticolo di Bravais: P, C, I, F, R (qualche volta, per diversa orientazione degli assi appaiono anche A e B).

Seguono poi 1, 2 o 3 campi (*numeri o lettere*) che descrivono elementi di simmetria minimali (detti **generatori**), che per loro composizione, assieme al tipo di reticolo, permettono di generare l'insieme **completo** delle operazioni di simmetria del gruppo.

Esempi:

P -1 indica un gruppo spaziale triclinico (ovviamente primitivo) che contiene un centro di simmetria. L'unico altro gruppo spaziale triclinico è **P 1** (acentrico).

P 2/m indica un gruppo spaziale monoclinico primitivo, che possiede un asse binario perpendicolare ad un piano di riflessione (e quindi generano un centro). Suoi sottogruppi propri sono **P 2** (acentrico), **P m** (acentrico) e **P -1** (triclinico, centrico!), a seconda che io rimuova, delle quattro operazioni iniziali [E, -1, 2, m] le coppie (-1,m), (-1,2) o (2,m).

C 2/m è un gruppo spaziale che contiene [E, -1, 2, m] + altre quattro operazioni generate dalla traslazione di reticolo $C + 1/2(\mathbf{a}+\mathbf{b})$.

P 2₁/c indica in gruppo spaziale monoclinico primitivo, in cui sono presenti un asse elicogiro binario ed un piano di scorrimento perpendicolare ad esso, con traslazione di $\frac{1}{2} \mathbf{c}$. La combinazione di questi due elementi genera un centro di simmetria (-1) che non sta né sul piano né sull'asse. Sottogruppi propri sono **P 2₁** (acentrico), **P c** (acentrico) e **P-1** (triclinico, centrico!), a seconda che io rimuova, delle quattro operazioni iniziali [E, -1, 2₁, c] le coppie (-1,c), (-1,2₁) o (2₁/c).

P b c n è un gruppo spaziale ortorombico primitivo, che possiede un piano di scorrimento di tipo *b* perpendicolare ad **a**, un piano di scorrimento di tipo *c* perpendicolare a **b**, ed un piano di scorrimento diagonale *n* perpendicolare a **c**. Questi generatori implicano anche la presenza di centri di inversione (-1) ed assi binari propri od elicogiri. L'insieme delle otto operazioni di simmetria che fanno gruppo pertanto è:

$$[E, 2_1(\mathbf{a}), 2(\mathbf{b}), 2_1(\mathbf{c}), -1, b(\perp\mathbf{a}), c(\perp\mathbf{b}), n(\perp\mathbf{c})]$$

Il simbolo H-M esteso è **P 2₁/b 2/c 2₁/n**

P 4₂ 2 2 è un gruppo spaziale tetragonale primitivo che possiede un asse elicogiro 4₂ (lungo z) ed assi binari sia lungo gli assi coordinati (x e y) che lungo le bisettrici dei quadranti (rette $y = x$ e $y = -x$). La combinazione di questi elementi NON genera centri di simmetria. Il gruppo è acentrico.

P 6₃ m c è un gruppo esagonale (acentrico) che possiede un asse elicogiro 6₃ (lungo z), un piano di riflessione (verticale) coincidente con xz (ed anche yz!) ed un piano di riflessione (verticale) con traslazione di $\frac{1}{2} c$ e contenente la bisettrice di un sestante del piano xy (a 30° dall'asse x).

F d 3 m è un gruppo cubico (centrico), che contiene ben 192 operazioni di simmetria. Il reticolo è Cubico a facce centrate (F), esistono piani di scorrimento di tipo 'diamond', assi ternari lungo le diagonali di corpo e piani di riflessione m che normali alle diagonali di faccia. Tutte le altre operazioni di simmetria sono generate dalle varie combinazioni di F, d, 3 ed m.

Proprietà dei gruppi spaziali:

Il numero di punti equivalenti nella cella unitaria è chiamata *molteplicità*. Essa equivale al numero di operazioni di simmetria del gruppo.

Una *posizione generale* è un gruppo di punti equivalenti con simmetria puntuale (simmetria di sito) 1. Ovvero nessuna!

Una *posizione speciale* è un gruppo di punti equivalenti con simmetria puntuale (simmetria di sito) maggiore di 1.

L'*unità asimmetrica* di un gruppo spaziale è la più piccola parte della cella che, attraverso le operazioni di simmetria di gruppo, riempie completamente la cella stessa. Il suo volume è dato da:

$V(\text{unità asim.}) = V(\text{cella}) / \text{molteplicità della posizione generale}$

All'interno dell'unità asimmetrica NON esiste alcuna coppia di punti correlata da un'operazione di simmetria del gruppo.

L'unità asimmetrica contiene TUTTA l'informazione necessaria per la descrizione della struttura cristallina, una volta noti il gruppo spaziale e la cella.

Per descrivere una struttura cristallina bisogna quindi indicare le dimensioni della cella (6 parametri), il gruppo spaziale e il motivo (o contenuto) dell'unità asimmetrica.

Come si leggono le Tabelle Internazionali?

- (1) Simbolo Gruppo Spaziale (H-M), Simbolo Schönflies, gruppo puntuale, sistema cristallino, numero d'ordine, simbolo esteso;
- (2) Proiezione degli elementi di simmetria sul piano xy con **a** verticale e **b** orizzontale, origine in alto a sinistra;
- (3) Proiezione di una posizione generale sul piano xy, con indicazione della coordinata z e della chiralità (,);
- (4) Scelta dell'origine della cella rispetto agli elementi di simmetria;
- (5) Indicazione dell'unità asimmetrica;
- (6) Le operazioni di simmetria del gruppo spaziale;
- (7) Molteplicità della posizione, 'posizione di Wyckoff' (ordine antialfabetico), la simmetria di sito (gruppo puntuale), coordinate dei punti equivalenti.

(1) $P4_2/mnm$

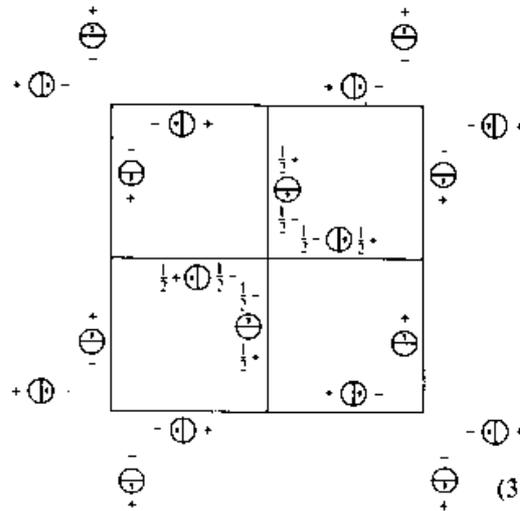
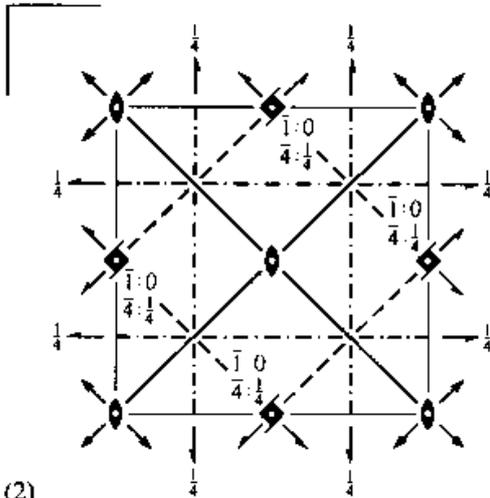
D_{4h}^{14}

$4/mmm$

Tetragonal

No. 136

$P4_2/m2_1/n2/m$



(2)

(3)

(4) Origin at centre (mmm) at $2/m \mid 2/m$

(5) Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; x \leq y$

(6) Symmetry operations

- | | | | |
|---|---|---|---|
| (1) 1 | (2) $2 \ 0,0,z$ | (3) $4^+(0,0,\frac{1}{2}) \ 0,\frac{1}{2},z$ | (4) $4 \ (0,0,\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},0,z$ |
| (5) $2(0,\frac{1}{2},0) \ \frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ | (6) $2(\frac{1}{2},0,0) \ x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (7) $2 \ x,x,0$ | (8) $2 \ x,x,0$ |
| (9) $\bar{1} \ 0,0,0$ | (10) $m \ x,y,0$ | (11) $4^- \ \frac{1}{2},0,z; \ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ | (12) $4^- \ 0,\frac{1}{2},z; \ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| (13) $n(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \ x,\frac{1}{2},z$ | (14) $n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},y,z$ | (15) $m \ x,x,z$ | (16) $m \ x,x,z$ |

(7) Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

16	k	1	(1) x,y,z	(2) \bar{x},\bar{y},z	(3) $\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(4) $y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$
			(5) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(6) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(7) y,x,z	(8) \bar{y},x,z
			(9) \bar{x},\bar{y},z	(10) x,y,z	(11) $y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(12) $\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$
			(13) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(14) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(15) \bar{y},x,z	(16) y,x,z
8	j	$\dots m$	x,x,z	\bar{x},\bar{x},z	$\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$
			$x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	x,x,z	\bar{x},\bar{x},z
8	i	$m \dots$	$x,y,0$	$\bar{x},\bar{y},0$	$\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
			$x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$y,x,0$	$\bar{y},x,0$
8	h	$2 \dots$	$0,\frac{1}{2},z$	$0,\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,z$
			$0,\frac{1}{2},z$	$0,\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,z$
4	g	$m \cdot 2m$	$x,x,0$	$\bar{x},x,0$	$x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
4	f	$m \cdot 2m$	$x,x,0$	$\bar{x},x,0$	$\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
4	e	$2 \cdot mmm$	$0,0,z$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$0,0,z$
4	d	$\bar{4} \dots$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$
4	c	$2/m \dots$	$0,\frac{1}{2},0$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,0$
2	b	$m \cdot mmm$	$0,0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$		
2	a	$m \cdot mmm$	$0,0,0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$		

Fig. 9.17. Space group $P4_2/mnm$, from *International Tables for Crystallography*, Vol. A. [14]