Come determinare la Cella, il Sistema, il Reticolo ed il Gruppo Spaziale corretti?

Sistema

- Siano note le costanti di cella, a, b, c, α, β, γ.
- Si siano misurati tutti i riflessi di indici hkl per $2\theta<2\theta_{max}$

Le costanti di cella *suggeriscono* il sistema cristallino, non lo *provano* !

Ad esempio, 10.5, 9.7, 8.3, 90.0, 90.1, 90.0 è veramente monoclino o un errore di misura mi nasconde il fatto che sia ortorombico?

Dalla simmetria della diffrazione (intensità dei riflessi equivalenti, dopo correzioni per Lp e Abs],

- se hkl, h-kl, -h-k-l, -hk-l hanno intensità simili tra di loro (**uguale** entro l'errore sperimentale..]

e

- se -hkl, -h-kl, h-k-l, hk-l hanno intensità simili tra di loro (**uguale** entro l'errore sperimentale..]

ma appartengono a classi di intensità diverse,
la simmetria di diffrazione è 2/m – simmetria Laue –
il cristallo è monoclino con un angolo prossimo a 90°

Sistema	Simmetria di diffrazione (simmetria Laue)
Triclino	-1
Monoclino	2/m
Ortorombico	mmm
Tetragonale	4/m o 4/mmm
Trigonale o Romboedrico	-3 o –3m
Esagonale	6/m o 6/mmm
Cubico	m3 o m3m

Cella

- Si sia trovata la Cella 7.8 11.0 7.8 90.0 100.4 90.0 (Vol. 658)
- Si sia verificato che il Sistema è Monoclino (valgono gli equivalenti 2/m)
- Può questa cella essere descritta da una simmetria maggiore?
- Con la matrice [-1,0,-1; 0,1,0; 1,0,-1], trasformo la cella in:
- Ortorombico C di volume doppio [Vol. 1316]
- Cella 9.98; 11.0, 11.98, 90.0, 90.0, 90.0
- Trasformo gli hkl in h'k'l'
- Verifico se i riflessi ridenominati (h'k'l') hanno simmetria mmm

Questo accade quando ci sono relazioni particolari fra assi ed angoli: nel nostro caso a=c, $\alpha=\gamma=90°$:

Come accorgersi di queste trasformazioni?

- Graficamente
- Algebricamente
- Con programmi adatti: Lepage; Tracer, Reduce-cell, Saint, etc.

Che vantaggi porta una descrizione a simmetria più alta?
Indubbiamente, che è necessario misurare meno riflessi

- Monoclino P: ¼ di tutti i possibili
- Ortorombico P: 1/8 di tutti i possibili
- Ortorombico C: 1/16 di tutti i possibili!

Data la maggiore simmetria, in cella ci saranno meno atomi indipendenti e la struttura sarà più facile da:

Risolvere,
Modellare,
Affinare,
Descrivere

Di quanto sarà il guadagno?

1. **La cella è 2 volte più grande**
2. **Gli elementi di simmetria sono 4 volte di più**
3. **In totale: Guadagno un fattore 2!**

Reticolo di Bravais

La presenza di elementi di simmetria traslazionale nei reticoli non primitivi viene effettuata osservando la assenza di intensità in particolari classi di riflessi nella lista completa di indici hkl.

Int = k(Lp](Abs]|Fo|^2

$$Fo = \Sigma_j f_j \exp(2\pi i(hx+ky+lz)) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$$

La somma si estende su tutti gli atomi in cella

Supponiamo di avere un Reticolo I

Per ogni atomo in x,y,z ce n'è uno in ½+x, ½+y, ½+z

$$Fo = \Sigma_{j/2} f_j \exp(2\pi i(hx+ky+lz)) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$$
$$+\Sigma_{j/2} f_j \exp(2\pi i(h(½+x) +k(½+y) +l(½+z))) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)\text{, ovvero}$$

$$Fo = \Sigma_{j/2} f_j \exp(2\pi i(hx+ky+lz)) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2) [1+\exp(\pi i(h+k+l))]$$

Quando $[1+\exp(\pi i(h+k+l)) = 0$?
- Quando $\exp(\pi i(h+k+l)) = -1$,
- ovvero quando $(\pi(h+k+l)) = (2n+1)\pi$
- ovvero quando (h+k+l) è in intero DISPARI

Conseguenza: in un reticolo I, i riflessi con h+k+l = dispari (2n+1) sono Assenti e hanno intensità NULLA

L'osservazione di intensità nulla per tutti i riflessi hkl di categoria <u>(h+k+l) = dispari</u> indica che il reticolo è I

Analogamente si deducono le seguenti condizioni:

Per i riflessi hkl	**sono assenti le classi**	allora:
	nessuno	P
	h+k+l dispari	I
	h+k dispari	C
	h+l dispari	B
	k+l dispari	A
	h+k dispari h+l dispari k+l dispari	F
	-h+k+l non multiplo di 3	R
	h-k+l non multiplo di 3	R

Appendice 6.1, p 224 Hammond: derivazione condizione F

Gruppo Spaziale

Piano con scorrimento:

Prendiamo un Monoclino P (asse unico b) che abbia un piano glide c perpendicolare a b:

- per ogni atomo in x,y,z ce n'è uno in x, -y, ½+z

$$Fo = \sum_{j/2} f_j \exp(2\pi i(hx+ky+lz)) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$$
$$+\sum_{j/2} f_j \exp(2\pi i(hx -ky +l(½+z))) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)\text{, ovvero}$$

per i riflessi con k=0 (classe h0l):

$$Fo = \sum_{j/2} f_j \exp(2\pi i(hx+lz)) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2) [1+\exp(\pi il)]$$

Quando $[1+\exp(\pi il)) = 0$?

- Quando $\exp(\pi il) = -1$,
- ovvero quando $(\pi l) = -(2n+1)\pi$
- ovvero quando l è in intero DISPARI

Conseguenza:

in un gruppo spaziale con piano glide di tipo c (perpendicolare a b) i riflessi con l = dispari (2k+1) sono Assenti e hanno intensità NULLA

L'osservazione di intensità nulla per tutti i riflessi h0l di categoria <u>l = dispari</u> indica che è presente un glide c ^ b.

Asse elicogiro

Prendiamo un Monoclino P (asse unico b) che abbia un asse screw 2_1 parallelo a b:

- per ogni atomo in x,y,z ce n'è uno in -x, ½+-y, -z

Fo = $\sum_{j/2} f_j \exp(2\pi i(hx+ky+lz)) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$
$+\sum_{j/2} f_j \exp(2\pi i(-hx +k(½+y) -lz)) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$, ovvero

per i riflessi con h=0 e l=0 (classe 0k0):

Fo = $\sum_{j/2} f_j \exp(2\pi i(ky)) \exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2) [1+\exp(\pi ik)]$

Quando $[1+\exp(\pi ik)] = 0$?

- Quando $\exp(\pi ik) = -1$,
- ovvero quando $(\pi k) = -(2n+1)\pi$
- ovvero quando k è in intero DISPARI

Conseguenza:

in un gruppo spaziale con asse screw di tipo 2_1 (parallelo a b)
i riflessi con k = dispari (2k+1) sono Assenti e hanno intensità NULLA

L'osservazione di intensità nulla per tutti i riflessi 0k0
di categoria <u>k = dispari</u> indica che
è presente un asse screw di tipo 2_1 parallelo a b.

Analogamente si può dedurre la seguente tabella:

Elemento di simmetria	Simbolo	Classe	Condizione di PRESENZA
Glide parallelo a (001)	a	hk0	h=2n
	b		k=2n
	n		h+k=2n
	d		h+k=4n
Glide parallelo a (100)	b	0kl	k=2n
	c		l=2n
	n		k+l=2n
	d		k+l=4n
Glide parallelo a (010)	a	h0l	h=2n
	c		l=2n
	n		h+l=2n
	d		h+l=4n
Glide parallelo a (110)	c	hhl	l=2n
	b		h=2n
	n		h+k=2n
	d		2h+l=4n
Screw parallelo a **c**	2_1, 4_2, 6_3	00l	l=2n
	3_1, 3_2, 6_2, 6_4		l=3n
	4_1, 4_3		l=4n
	6_1, 6_5		l=6n
Screw parallelo a **a**	2_1, 4_2	h00	l=2n
	4_1, 4_3		l=4n
Screw parallelo a **b**	2_1, 4_2	0k0	l=2n
	4_1, 4_3		l=4n
Screw parallelo a (110]	2_1	hh0	l=2n

Dall’analisi delle condizioni di presenza (o assenza) delle diverse classi di riflessi si può dedurre la presenza di certi elementi di simmetria [traslazionali!]

Di tipo hkl	Centratura di Reticolo
Di tipo hk0 Di tipo h0l Di tipo 0kl Di tipo hhl	Presenza di Piani Glide
Di tipo h00 Di tipo 0k0 Di tipo 00l Di tipo hh0	Presenza di Assi Screw

Queste condizioni si chiamano **assenze o estinzioni sistematiche**.

1. Unendo le informazioni sulla Cella, sul tipo di Reticolo, sulla presenze di certi elementi di simmetria di tipo traslazionale, si può determinare(qualche volta in modo univoco!) il gruppo spaziale del cristallo (tra i 230 possibili)

2. Spesso il gruppo spaziale non può essere determinato univocamente:

- Altre misure (fisiche, chimiche, spettroscopiche) possono dare ulteriori informazioni
- Oppure bisogna tentare la soluzione in ciascuno dei gruppi spaziali ‘permessi’ e trovare il modello ‘migliore’ in uno di essi!

Esempio:

Sistema Monoclino

In hkl non ho nessuna classe estinta	Reticolo P
In h0l ho estinta l=2n+1	glide c
In 0k0 ho estinta k=2n+1	screw 2_1
Il gruppo spaziale è UNIVOCAMENTE	$P2_1/c$

In hkl ho estinto h+k=2n+1	Reticolo C
Non ho altre estinzioni	Nessun elemento con traslazione
Il gruppo spaziale può essere	C2, Cm, C2/m

Non posso distinguere, sulla base delle estinzioni, questi 3 gruppi!

Assenze sistematiche o estinzioni sistematiche

Sperimentalmente, può capitare che l'intensità diffratta da certi piani (hkl) sia nulla (ovvero uguale al rumore di fondo…)

Ciò può avvenire quando:

- Il valore di $|F(hkl)|^2$ sia piccolo e non accessibile sperimentalmente
- Il valore di $|F(hkl)|^2$ sia **esattamente** uguale a ZERO.

In quest'ultimo caso si parla di
riflessi proibiti, estinti o sistematicamente assenti.

Evidenziare classi omogenee di riflessi proibiti dà informazioni essenziali per l'attribuzione del tipo di Reticolo di Bravais e degli elementi di simmetria con traslazione (screw e glide) nella cella,
che individuano il GRUPPO SPAZIALE

Le condizioni di assenza sistematica si possono derivare:

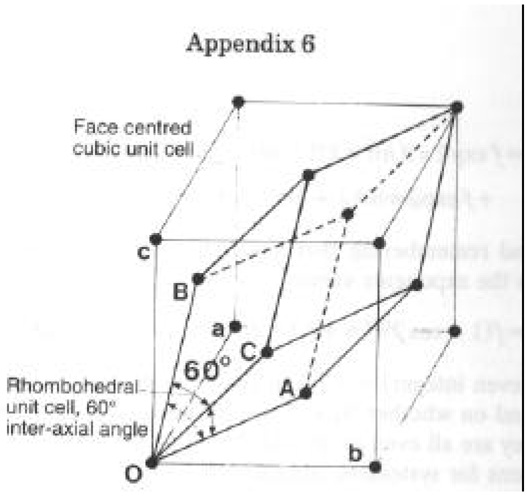
- Considerando le conseguenza geometriche dettate da particolari centrature dei reticoli (ovvero derivandole dalla simmetria delle architetture dei cristalli).

- Considerando analiticamente l'espressione del fattore di struttura (che coinvolge il fenomeno della diffrazione.

Centratura di Reticolo

I caso (geometrico):

Si prenda una cella una cella Cubica F di **base a, b, c** e la sua variante romboedrica P di **base A, B, C**.



Gli assi si trasformano secondo:

$$\mathbf{A} = \tfrac{1}{2}\mathbf{a} + \tfrac{1}{2}\mathbf{b} + 0\,\mathbf{c}$$
$$\mathbf{B} = \tfrac{1}{2}\mathbf{a} + 0\,\mathbf{b} + \tfrac{1}{2}\mathbf{c}$$
$$\mathbf{C} = 0\,\mathbf{a} + \tfrac{1}{2}\mathbf{b} + \tfrac{1}{2}\mathbf{c}$$

Gli indici di Miller si trasformano con la **stessa** matrice della base di cella:

$$H = \tfrac{1}{2}h + \tfrac{1}{2}k + 0\,l \qquad\qquad 2H = h + k$$
$$K = \tfrac{1}{2}h + 0\,k + \tfrac{1}{2}l \qquad \text{ovvero:} \qquad 2K = h + l$$
$$L = 0\,h + \tfrac{1}{2}k + \tfrac{1}{2}l \qquad\qquad 2L = k + l$$

H, K, L sono interi (**pari o dispari**); 2H, 2K e 2L sono interi **pari**
Quindi: (h+k), (h+l) e (k+l) sono interi **pari**

Un intero pari, se somma di due interi, è somma:
- Di due interi pari, o:
- Di due interi dispari, ma **mai** di un pari più un dispari!

Quindi:
sono permessi ($|F| \neq 0$) solo quei riflessi con *h,k,l* o tutti pari o tutti dispari!

II caso (analitico):

La struttura cristallina contenga atomi (di fattore si diffusione atomico *f*) posizionati sui punti reticolari di una cella fcc:

Le coordinate frazionarie (u_n v_n w_n) saranno (000), (½½0), (½0½) e (0½½)

$$F_{hkl} = f \exp 2\pi i(h0+k0+l0) + f \exp 2\pi i(h\tfrac{1}{2}+k\tfrac{1}{2}+l0) + f \exp 2\pi i(h\tfrac{1}{2}+k0+l\tfrac{1}{2}) + f \exp 2\pi i(h0+k\tfrac{1}{2}+l\tfrac{1}{2})$$

Semplificando e ricordando che per una cella centrosimmetrica le componenti in seno spariscono..:

$$F_{hkl} = f\,[1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi i(k+l)]$$

Dato che $\cos \pi n = +1$ per n pari e $\cos \pi n = -1$ per n dispari,
F_{hkl} dipende dalla parità degli indici h,k,l

Si dimostra facilmente che per:	h,k,l tutti pari	$F_{hkl} = 4f$
	h,k,l tutti dispari	$F_{hkl} = 4f$
	h,k,l misti	$F_{hkl} = 0$

Analogamente, per una cella cubica I (bcc) con atomi in (000) e (½½½):

$$F_{hkl} = f \exp 2\pi i(h0+k0+l0) + f \exp 2\pi i(h\tfrac{1}{2}+k\tfrac{1}{2}+l\tfrac{1}{2}) = f\,[1 + \cos \pi(h+k+l)]$$

Quindi, quando (h+k+l) = intero pari, $F_{hkl} = 2f$
Quindi, quando (h+k+l) = intero dispari, $F_{hkl} = 0$

Elementi si simmetria con traslazione

I caso: cella monoclina con piano glide di tipo *c* nel piano xz

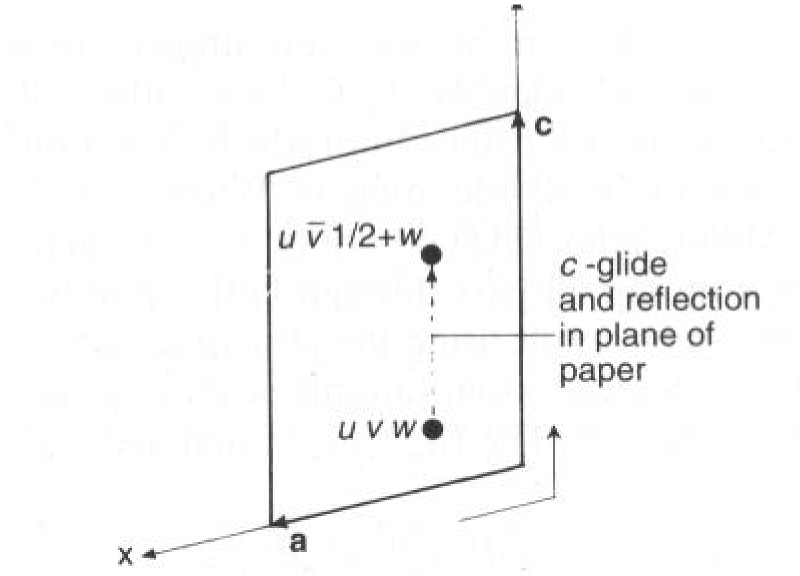


Fig. A6.2

Da atomo in (*uvw*), il glide *c* ne genera uno simmetrico in (u $-v$ $\frac{1}{2}+w$)

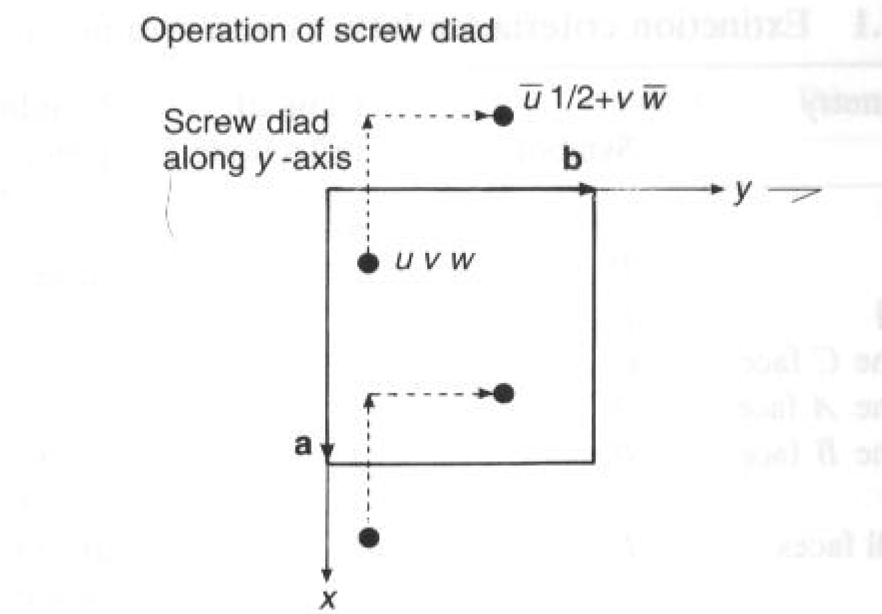
$$F_{hkl} = f \exp 2\pi i(hu+kv+lw) + f \exp 2\pi i[hu-kv+l(\tfrac{1}{2}+w)]$$

Per la classe di riflessi con k=0, (*h0l*)

$$F_{hkl} = f \exp 2\pi i(hu+lw) + f \exp 2\pi i[hu+lw] \exp 2\pi i\, l\tfrac{1}{2} =$$
$$= f \exp 2\pi i(hu+lw)\, [1 + \exp \pi i\, l]$$

Dato che, per *l* intero dispari $\exp \pi i\, l = -1$, $F_{h0l} = 0$, ovvero:
Nel piano di riflessi *h0l*, sono sistematicamente assenti quelli con *l* dispari!
La condizione di presenza è: in *h0l*, $l = 2n$

II caso: cella monoclina con asse screw 2_1 lungo y



Da atomo in (*uvw*), l'asse 2_1 ne genera uno simmetrico in ($-u\ \tfrac{1}{2}+v\ -w$)

$$F_{hkl} = f \exp 2\pi i(hu+kv+lw) + f \exp 2\pi i[-hu+k(\tfrac{1}{2}+v)-lw]$$

Per la classe di riflessi con h=0 e l=0, (*0k0*)

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f \exp 2\pi i(kv) + f \exp 2\pi i[\tfrac{1}{2}k+kv] = \\ &= f \exp 2\pi i(kv)\,[1 + \exp \pi i\, k] \end{aligned}$$

Dato che, per *k* intero dispari $\exp \pi i\, l = -1$, $F_{0k0} = 0$, ovvero:

Sul filare di riflessi *0k0*, sono sistematicamente assenti quelli con *k* dispari!

La condizione di presenza è: in *0k0*, $k = 2n$

Criteri di estinzione ed elementi di simmetria

Lattice or symmetry element type	Symbol	Class of reflections	Condition for presence
Lattice type:		hkl	
primitive	P		none
body-centred	I		$h+k+l=2n$
centred on the C face	C		$h+k=2n$
centred on the A face	A		$k+l=2n$
centred on the B face	B		$h+l=2n$
centred on all faces	F		h,k,l all $=n$ (odd) or all $=2n$ (even)
rhombohedral, obverse	R		$-h+k+l=3n$
rhombohedral, reverse	R		$h-k+l=3n$
Glide plane ‖ (001)	a	$hk0$	$h=2n$
	b		$k=2n$
	n		$h+k=2n$
	d		$h+k=4n$
Glide plane ‖ (100)	b	$0kl$	$k=2n$
	c		$l=2n$
	n		$k+l=2n$
	d		$k+l=4n$
Glide plane ‖ (010)	a	$h0l$	$h=2n$
	c		$l=2n$
	d		$h+l=2n$
	n		$h+l=4n$
Glide plane ‖ (110)	c	hkl	$l=2n$
	b		$h=2n$
	n		$h+k=2n$
	d		$2h+l=4n$
Screw axis ‖ c	$2_1, 4_2, 6_3$	$00l$	$l=2n$
	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$		$l=3n$
	$4_1, 4_2$		$l=4n$
	$6_1, 6_5$		$l=6n$
Screw axis ‖ a	$2_1, 4_2$	$h00$	$l=2n$
	$4_1, 4_3$		$l=4n$
Screw axis ‖ b	$2_1, 4_2$	$0k0$	$k=2n$
	$4_1, 4_3$		$k=4n$
Screw axis ‖ [110]	2_1	$hh0$	$h=2n$

(n = odd integer, $2n$ = even integer etc.)

Criteri per distinguere Cubici P da F, I (e diamante)

Dato che $d_{hkl} = a/\sqrt{N}$ e $N = (h^2 + k^2 + l^2)$,
si possono mettere in sequenza ordinata N, d_{hkl} e *hkl:*

N	*hkl*	cubic *P*	cubic *I*	cubic *F*	Diamond cubic
1	100	√			
2	110	√	√		
3	111	√		√	√
4	200	√	√	√	
5	210	√			
6	211	√	√		
7	—				
8	220	√	√	√	√
9	300/221	√			
10	310	√	√		
11	311	√		√	√
12	222	√	√	√	
13	320	√			
14	321	√	√		
15	—				
16	400	√	√	√	√
17	410	√			
18	330/411	√	√		
19	331	√		√	√
20	420	√	√	√	

- Non ci sono quadrati di tre interi che sommano a 7, 15, etc.; ovvero, i cubici P (*Pm-3m*) hanno sequenza (fitta) con qualche gap.
- I cubici I (*Im-3m*) hanno una sequenza uniforme (meno fitta) senza gap.
- I cubici F (*Fm-3m*) hanno sequenza (meno fitta) 2 + 1 + 2 + 1 etc.
- I cubici tipo diamante (*Fd-3m*) hanno ulteriore estinzione:
  (h+k+l) **dispari o pari 4n**!

Quindi dall'analisi di:

- Geometria del reticolo reale (posizione dei picchi nel reciproco..)
- Simmetria dei riflessi del reticolo reciproco (confronto intensità)
- Estinzioni sistematiche per classi particolari di riflessi

si possono individuare solo alcuni (pochi..) gruppi spaziali compatibili, tipicamente uno centrosimmetrico e alcuni dei suoi sottogruppi acentrici.

Esempio:

- Trovo che un cristallo dà intensità diffratta compatibile con un reticolo monoclino (e due angoli di 90°!);
- Attenzione, potrebbe essere un triclino con due angoli *casualmente* ***vicini*** a 90° (all'interno dell'errore sperimentale..): Verifico che la simmetria Laue sia rispettata, ovvero che:

  I(hkl) = I(-h-k-l) ≠ I(h-kl) = I(-hk-l)   2/m per un monoclino
  [Varrebbero I(hkl) = I(-h-k-l) ≠ I(h-kl) = I(-hk-l)   per un triclino]

- Cerco sul filare (0k0) eventuali estinzioni (per k = 2n+1)
- Cerco per tutti i riflessi eventuali estinzioni (==> reticolo di Bravais)
- Cerco nel piano (h0l) eventuali estinzioni (per h, o l, o (h+l) = 2n+1)

Tabelle di correlazione sulle Tabelle Internazionali