

La definizione di reticolo cristallino influisce sulla possibilità di esistenza degli elementi di simmetria.



## RELAZIONE FRA SIMMETRIA E RETICOLI

◆ Solo **rotazioni** : 1, 2, 3, 4, 6 e assi di rotoinversione.

◆ **Elicogire**:  $n_p$        $nt = pT^*$        $t^{**} = Tp/n$        $0 \leq p < n$

$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$

◆ **Slittopiani**:  $2t^\S = pT$        $t = Tp/2$

$a (a/2), b(b/2), c(c/2), n((a+b)/2)$  ecc.,  $d ((a+b)/4)$  ecc.

\*periodo di traslazione del reticolo in quella direzione

\*\* traslazione dell'elicogira      § traslazione dello slittopiano

Quali (e quante) sono le combinazioni possibili di centro di inversione, assi di rotazione e rotoinversione e piani di riflessione?

(NO traslazione ed elementi di simmetria come elicogire, slittopiani)




32 combinazioni: **gruppi puntuali**

Tutti gli elementi di simmetria passano per un punto che quindi resta invariato.




I **gruppi puntuali** si chiamano così perché lasciano invariato un punto: il punto per cui passano tutti gli elementi di simmetria.

Esiste una stretta relazione tra simmetria e geometria del reticolo che sono interdipendenti (es. asse 4 e parametri di cella a e b uguali)  **suddivisione dei 32 gruppi puntuali in 7 SISTEMI CRISTALLINI**

Ogni reticolo cristallino si descrive tramite la sua **geometria** (forma e dimensioni della cella elementare) e la sua **simmetria** (gruppi puntuali e gruppi spaziali , vedi + avanti).

Quindi ogni minerale è caratterizzato e definito da un certo gruppo puntuale, un certo sistema cristallino e un certo gruppo spaziale.

**7 SISTEMI CRISTALLINI** = Vincoli fra simmetria e geometria del reticolo cristallino  raggruppamento dei gruppi puntuali rispetto alla geometria della cella elementare e alla simmetria minima (tra parentesi in nero).

**Triclino:**  $a \neq b \neq c$ ,

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

**Ortorombico:**  $a \neq b \neq c$ ,

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (222 o 2mm)

**Esagonale=**  $a = b \neq c$ ,

$\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (asse 6)

**Trigonale o romboedrico:**  $a = b \neq c$ ,

$\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (asse 3)

**Monoclino:**  $a \neq b \neq c$ ,

$\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$  (2 o m)

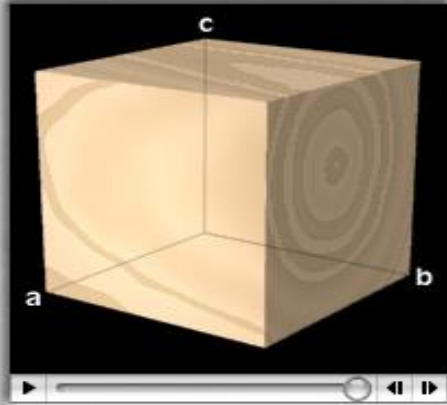
**Tetragonale:**  $a = b \neq c$ ,

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (asse 4)

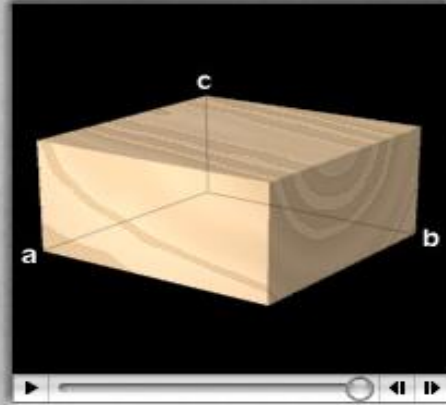
**Cubico:**  $a = b = c$ ,

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (4 assi 3)

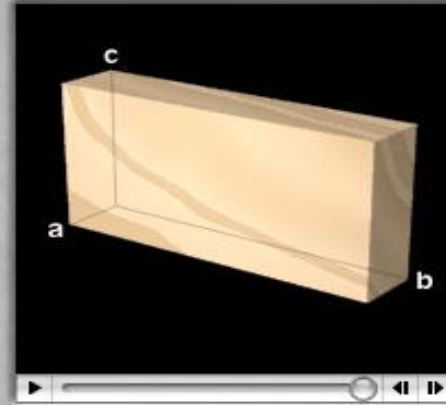
# celle elementari dei 7 sistemi cristallini cristallini



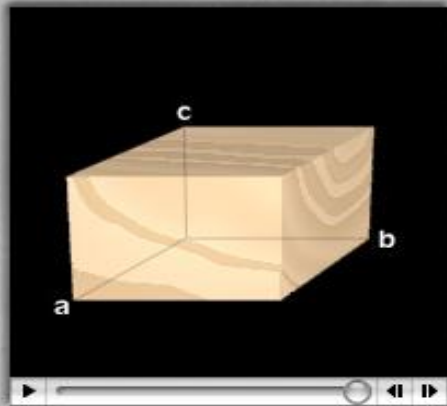
a. isometric cubic



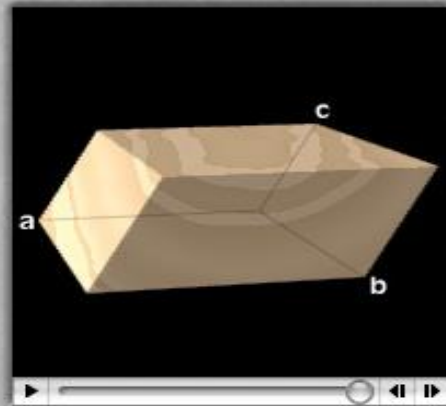
b. tetragonal



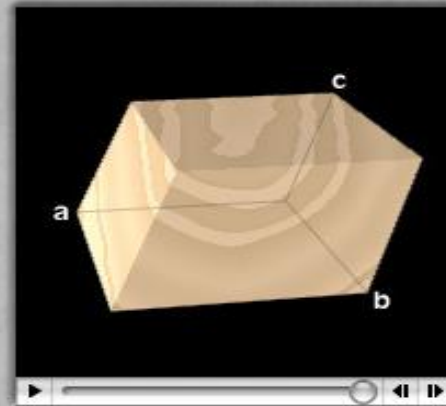
c. orthorhombic



d. hexagonal



e. monoclinic

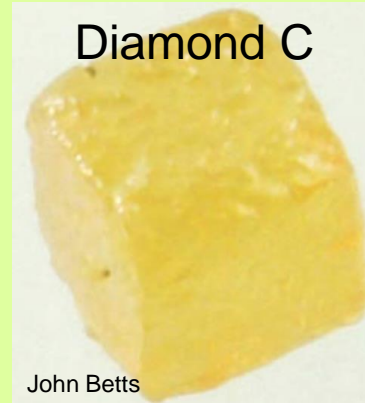
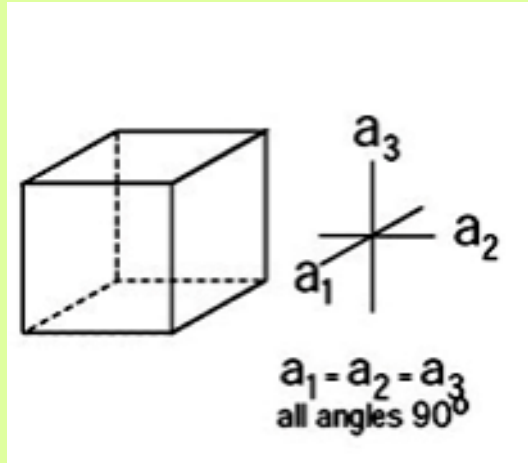


f. triclinic

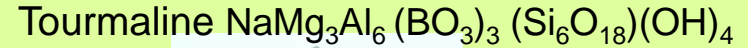
# Earth Materials: Crystals & Crystallography

## Crystal Systems & Axis orientations:

**Cubic:** axes are orthogonal and same length

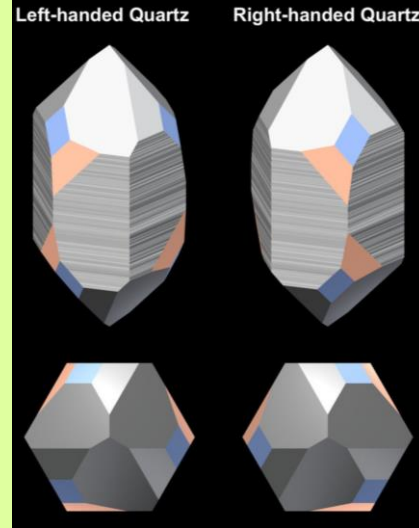
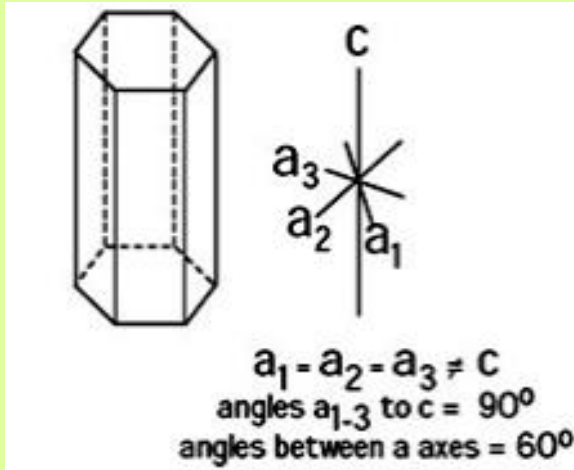


# Earth Materials: Crystals & Crystallography



## Crystal Systems & Axis orientations:

**Hexagonal:** c-axis is different



Mineralienatlas.de



Gem Rock Auctions

Quartzpage.de

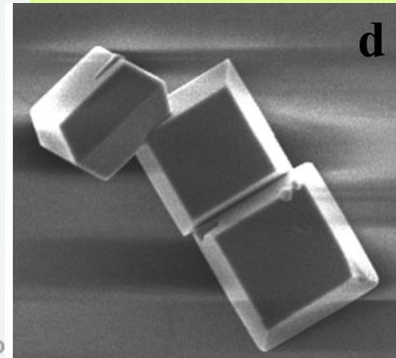
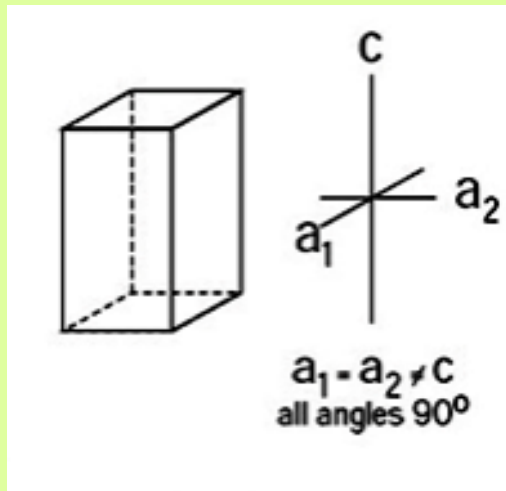


Quartz  $\text{SiO}_2$

# Earth Materials: Crystals & Crystallography

## Crystal Systems & Axis orientations:

**Tetragonal:** axes are orthogonal, one is a different length (c-axis)



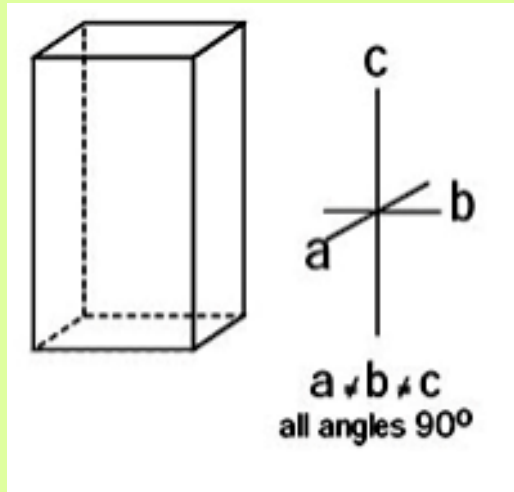
Rex et al. (2015; J Phys Chem)



# Earth Materials: Crystals & Crystallography

## Crystal Systems & Axis orientations:

**Orthorhombic:** axes are orthogonal, all are different lengths

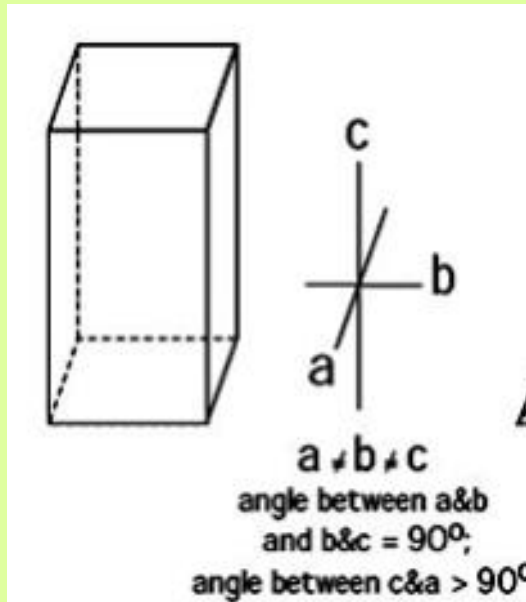


Dakota Matrix

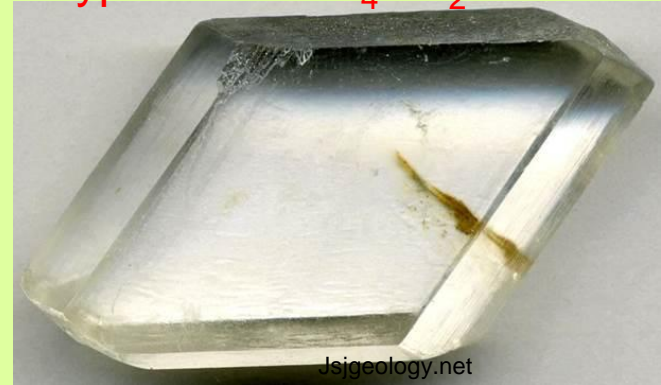
# Earth Materials: Crystals & Crystallography

## Crystal Systems & Axis orientations:

**Monoclinic:** Axes are all different lengths; one is inclined to the others



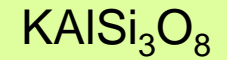
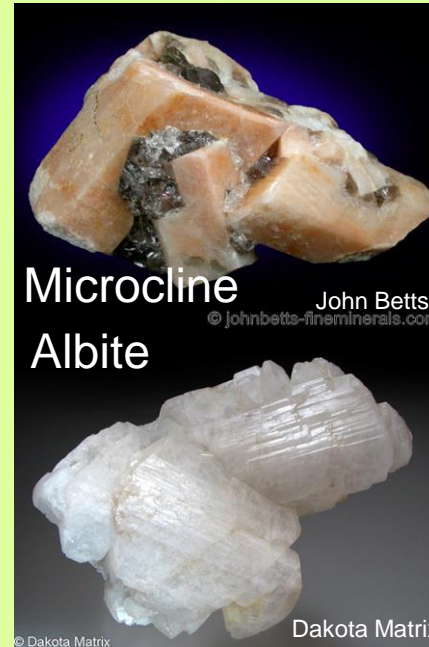
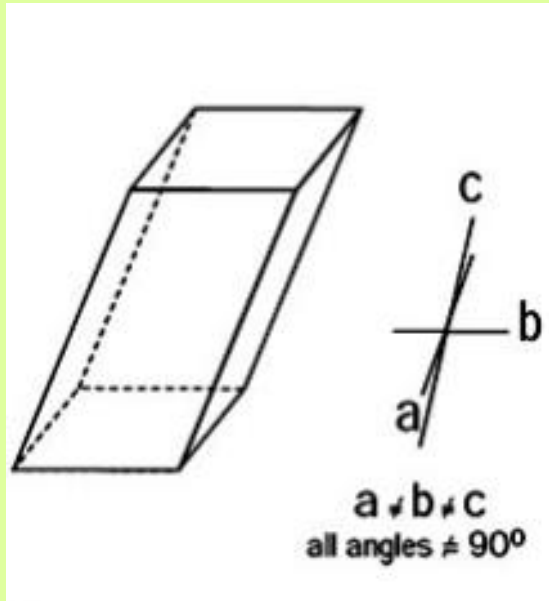
Gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



# Earth Materials: Crystals & Crystallography

## Crystal Systems & Axis orientations:

**Triclinic:** Axes are all different lengths; all are inclined



# Geometria delle celle elementari e simmetria dei 32 Gruppi Puntuali

TABELLA 2.7 Sistemi e gruppi puntuali

|            |                               |                               |  |                       |     |             |                 |    |             |           |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|--|-----------------------|-----|-------------|-----------------|----|-------------|-----------|
| Trimetrico | Triclinico                    | $a \neq b \neq c$             | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  | $\bar{1}$             | 1   |             |                 |    |             |           |
|            | Monoclinico                   | $a \neq b \neq c$             | $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$  | $2/m$                 | 2   | $m$         |                 |    |             |           |
|            | Rombico                       | $a \neq b \neq c$             | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   | $2/m \ 2/m \ 2/m$     | 222 | $2mm$       |                 |    |             |           |
| Dimetrico  | Tetragonale                   | $a = b \neq c$                | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   | $4/m \ 2/m \ 2/m$     | 422 | $4mm$       | $4/m$           | 4  | $\bar{4}2m$ | $\bar{4}$ |
|            | Esagonale                     | $a = b \neq c$                | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$  | $6/m \ 2/m \ 2/m$     | 622 | $6mm$       | $6/m$           | 6  | $\bar{6}2m$ | $\bar{6}$ |
|            | Romboedrico<br>o<br>Trigonale | $a = b = c$<br>$a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | $\bar{3} \ 2/m$       | 32  | $3m$        | $\bar{3}$       | 3  |             |           |
|            | Cubico                        | $a = b = c$                   | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   | $4/m \ \bar{3} \ 2/m$ | 432 | $\bar{4}3m$ | $2/m \ \bar{3}$ | 23 |             |           |

P.S. I simboli dei gruppi puntuali non esprimono tutti gli elementi di simmetria presenti, ma sono sintetici, bisogna conoscere le leggi di coesistenza degli elementi di simmetria e la geometria delle celle elementari, la simmetria minima dei sistemi cristallini e le relative direzioni chiave con la loro molteplicità per definirli tutti.

The emerald pictured belongs to which crystal system?

- A. Monoclinic
- B. Cubic
- C. Triclinic
- D. Hexagonal



The pyrite pictured belongs to which crystal system?

- A. Monoclinic
- B. Cubic
- C. Triclinic
- D. Hexagonal



Each Gouldian finch belongs to which crystal system?

A. Monoclinic

B. Cubic

C. Triclinic

D. Hexagonal

E. Birds can't belong to a crystal system!



# CELLE PRIMITIVE E CELLE MULTIPLE

Per semplicità ogni reticolo si descrive con una cella **PRIMITIVA**, ovvero con punti equivalenti solo ai vertici del parallelepipedo, con  $a, b, c$  più corti possibile e gli angoli  $\alpha, \beta, \gamma$  più vicini possibile a  $90^\circ$ . Cella **P**.

A volte, ad es. per avere ortogonalità fra i vettori di riferimento, si preferisce usare una terna  $a', b', c'$ , che definisce una cella **MULTIPLA**, ovvero che contiene  $n$  punti del reticolo, ed ha un volume  $n$  volte quello del parallelepipedo definito da  $a, b, c$ . In questo caso la terna non raggiunge tutti i punti del reticolo necessit  di indicare altre traslazioni, indicate dai simboli: **A, B, C, I, F**.



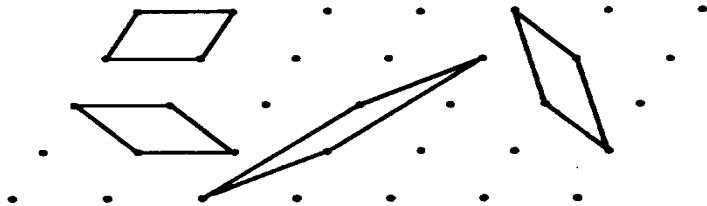


Fig. 2.18. Alcune delle possibili maglie semplici.

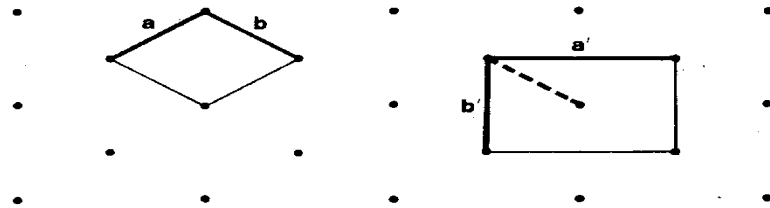


Fig. 2.19. Nella maglia rettangolare centrata (doppia) è indicata a tratteggio la traslazione  $a'/2 + b'/2$ .

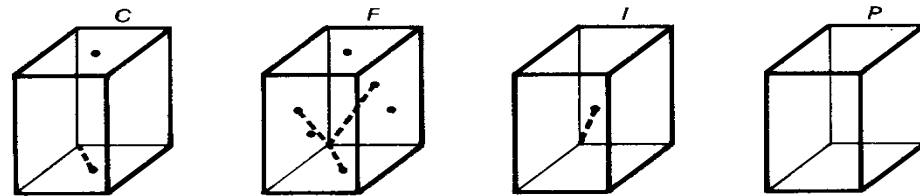


Fig. 2.20. Le traslazioni oltre quelle fondamentali sono indicate a tratteggio.

# Traslazioni:

|   |  |
|---|--|
| P | $a, b, c$                                      |
| I | $a, b, c,$<br>$(a+b+c)/2$                      |
| F | $a, b, c, (a+b)/2,$<br>$(a+c)/2,$<br>$(b+c)/2$ |
| A | $a, b, c, (b+c)/2$                             |
| B | $a, b, c, (a+c)/2$                             |
| C | $a, b, c, (a+b)/2$                             |

# Le celle primitive e multiple nei 7 sistemi cristallini

**Triclinico:**  $a \neq b \neq c$ ,

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

**Monoclino:**  $a \neq b \neq c$ ,

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

**Ortorombico:**  $a \neq b \neq c$ ,

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

**Tetragonale:**  $a = b \neq c$ ,

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

**Trigonale**  $a = b \neq c$

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

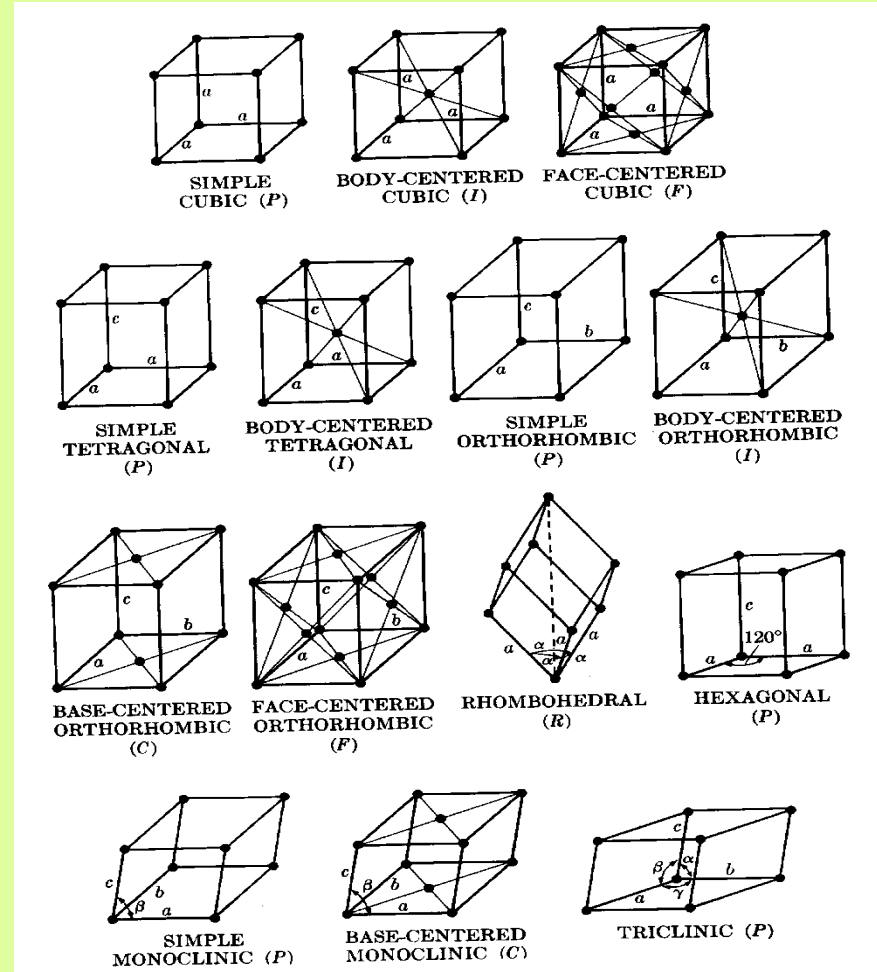
**Romboedrico:**  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

**Esagonale :**  $a = b \neq c$

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

**Cubico:**  $a = b = c$ ,

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



## QUINDI RIASSUMENDO:

Il tipo di reticolo bravesiano illustra unicamente le modalità secondo cui si ottiene per **traslazione** il ricoprimento.

I reticoli bravesiani multipli implicano la presenza, oltre alle traslazioni fondamentali  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , di ulteriori elementi di simmetria traslazionali pari a frazioni di  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

I 32 gruppi puntuali invece si riferiscono alle possibili associazioni di operazioni di simmetria, esclusa la traslazione, che possono riscontrarsi all'interno di una cella elementare.

I 32 gruppi puntuali descrivono la **simmetria morfologica**, cioè gli elementi di simmetria valutabili con l'osservazione macroscopica del cristallo.

Il termine di passaggio tra simmetria morfologica e simmetria delle strutture cristalline (distribuzioni atomiche) è la TRASLAZIONE (non visibile macroscopicamente). In questo caso si devono quindi considerare anche gli elementi di simmetria quali elicogire, slittopiani e il tipo di reticolo bravesiano. Le possibili combinazioni di elementi di simmetria diventano quindi 230.

**Simmetria strutturale**  
↓  
**GRUPPI SPAZIALI (230)**

**Elementi di simmetria del gruppo puntuale** (da analisi morfologica) +  
**Traslazione** (da esperimenti di diffrazione a raggi X)

# I 230 Gruppi Spaziali

Tab. 4.7. I 230 gruppi spaziali

| Sistema cristallino | Gruppo puntuale | Gruppo spaziale                               |                    |                                  |   |                   |  |
|---------------------|-----------------|---|--------------------|----------------------------------|---|-------------------|--|
| Triclino            | $\frac{1}{1}$   | $P\bar{1}$                                    |                    |                                  |   |                   |  |
| Monoclino           | 2               | P2  | P2 <sub>1</sub>    | C2                               |   |                   |  |
|                     | m               | Pm  | Pc                 | Cm                               | Cc  |                   |  |
|                     | 2/m             | P2/m  | P2 <sub>1</sub> /m | C2/m                             | P2/c  |                   |  |
|                     |                 | P2 <sub>1</sub> /c                            | C2/c               |                                  |   |                   |  |
| Ortorombico         | 222             | P222  | P222 <sub>1</sub>  | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> |                   |  |
|                     |                 | C222  | C222 <sub>1</sub>  | F222                             | I222  |                   |  |
|                     | mm2             | I2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> | Pmm2               | Pmc2 <sub>1</sub>                | Pcc2  | Pma2              |  |
|                     |                 |   | Pca2 <sub>1</sub>  | Pnc2                             | Pmn2 <sub>1</sub>                             | Pba2              |  |
|                     |                 |   | Pna2 <sub>1</sub>  | Pnn2                             | Cmm2  | Cmc2 <sub>1</sub> |  |
|                     |                 |   | Ccc2               | Amm2                             | Abm2  | Ama2              |  |
|                     |                 |   | Aba2               | Fmm2                             | Fdd2  | Imm2              |  |
|                     | mmm             | Iba2  | Ima2               |                                  |   |                   |  |
|                     |                 | Pmmm  | Pnnn               | Pccm                             | Pban  |                   |  |
|                     |                 | Pmma  | Pnna               | Pmna                             | Pcca  |                   |  |
|                     |                 | Pbam  | Pccn               | Pbcm                             | Pnnm  |                   |  |
|                     |                 | Pmmn  | Pbcn               | Pbca                             | Pnma  |                   |  |
|                     |                 | Cmcm  | Cmca               | Cmmm                             | Cccm  |                   |  |
|                     |                 | Cmma  | Ccca               | Fmmm                             | Fddd  |                   |  |
|                     |                 | Immm  | Ibam               | Ibca                             | Imma  |                   |  |

| Sistema cristallino | Gruppo puntuale      | Gruppo spaziale      |                                  |                      |                                  |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| Tetragonale         | 4                    | P4                   | P4 <sub>1</sub>                  | P4 <sub>2</sub>      | P4 <sub>3</sub>                  |
|                     | $\frac{4}{4}$        | I4                   | I4 <sub>1</sub>                  |                      |                                  |
|                     |                      | P4                   | I4                               |                      |                                  |
|                     | 4/m                  | P4/m                 | P4 <sub>2</sub> /m               | P4/n                 | P4 <sub>2</sub> /n               |
|                     |                      | I4/m                 | I4 <sub>1</sub> /a               |                      |                                  |
|                     | 422                  | P422                 | P4 <sub>2</sub> 2                | P4 <sub>1</sub> 22   | P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 |
|                     |                      | P4 <sub>2</sub> 22   | P4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2 | P4 <sub>3</sub> 22   | P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2 |
|                     |                      | I422                 | I4 <sub>1</sub> 22               |                      |                                  |
|                     | 4mm                  | P4mm                 | P4bm                             | P4 <sub>2</sub> cm   | P4 <sub>2</sub> nm               |
|                     |                      | P4cc                 | P4nc                             | P4 <sub>2</sub> mc   | P4 <sub>2</sub> bc               |
|                     | I4mm                 | I4cm                 | I4md                             | I4 <sub>1</sub> cd   |                                  |
| $\frac{4}{2}$ m     | P42m                 | P42c                 | P4 <sub>2</sub> m                | P4 <sub>2</sub> 1c   |                                  |
|                     | P4m2                 | P4c2                 | P4b2                             | P4n2                 |                                  |
|                     | I4m2                 | I4c2                 | I42m                             | I42d                 |                                  |
| 4/mmm               | P4/mmm               | P4/mcc               | P4/nbm                           | P4/nnc               |                                  |
|                     | P4/mbm               | P4/mnc               | P4/nmm                           | P4/ncc               |                                  |
|                     | P4 <sub>2</sub> /mmc | P4 <sub>2</sub> /mcm | P4 <sub>2</sub> /nbc             | P4 <sub>2</sub> /nmm |                                  |
|                     | P4 <sub>2</sub> /mbc | P4 <sub>2</sub> /mnm | P4 <sub>2</sub> /nmc             | P4 <sub>2</sub> /ncm |                                  |
|                     | I4/mmm               | I4/mcm               | I4/amd                           | I4 <sub>1</sub> /acd |                                  |
| Trigonale           | $\frac{3}{3}$        | P3                   | P3 <sub>1</sub>                  | P3 <sub>2</sub>      | R3                               |
|                     |                      | R3                   |                                  |                      |                                  |
|                     | 32                   | P312                 | P321                             | P3 <sub>1</sub> 12   | P3 <sub>2</sub> 12               |
|                     |                      | P3 <sub>1</sub> 12   | P3 <sub>2</sub> 21               | R32                  |                                  |
|                     | 3m                   | P3m1                 | P31m                             | P3c1                 | P31c                             |
|                     |                      | R3m                  | R3c                              |                      |                                  |
| $\frac{3}{3}$ m     | P31m                 | P31c                 | P3m1                             | P3c1                 |                                  |
|                     | R3m                  | R3c                  |                                  |                      |                                  |
| Esagonale           | 6                    | P6                   | P6 <sub>1</sub>                  | P6 <sub>5</sub>      | P6 <sub>2</sub>                  |
|                     | $\frac{6}{6}$        | P6 <sub>4</sub>      | P6 <sub>3</sub>                  |                      |                                  |
|                     |                      | P6                   |                                  |                      |                                  |
|                     | 6/m                  | P6/m                 | P6 <sub>3</sub> /m               |                      |                                  |
|                     | 622                  | P622                 | P6 <sub>2</sub> 22               | P6 <sub>3</sub> 22   | P6 <sub>2</sub> 22               |
|                     |                      | P6 <sub>4</sub> 22   | P6 <sub>3</sub> 22               |                      |                                  |
|                     | 6mm                  | P6mm                 | P6cc                             | P6 <sub>3</sub> cm   | P6 <sub>3</sub> mc               |
| 6m2                 | P6m2                 | P6c2                 | P62m                             | P62c                 |                                  |
| 6/mmm               | P6/mmm               | P6/mcc               | P6 <sub>3</sub> /mcm             | P6 <sub>3</sub> /mmc |                                  |
| Cubico              | 23                   | P23                  | F23                              | I23                  | P2 <sub>1</sub> 3                |
|                     |                      | I2 <sub>1</sub> 3    |                                  |                      |                                  |
|                     | m3                   | Pm3                  | Pn3                              | Fm3                  | Fd3                              |
|                     |                      | Im3                  | Pa3                              | Ia3                  |                                  |
|                     | 432                  | P432                 | P4 <sub>3</sub> 32               | F432                 | F4 <sub>1</sub> 32               |
|                     |                      | I432                 | P4 <sub>3</sub> 32               | P4 <sub>3</sub> 32   | I4 <sub>1</sub> 32               |
|                     | $\frac{4}{3}$ m      | P43m                 | F43m                             | I43m                 | P43n                             |
|                     |                      | F43c                 | I43d                             |                      |                                  |
|                     | m3m                  | Pm3m                 | Pn3n                             | Pm3n                 | Pn3m                             |
|                     |                      | Fm3m                 | Fm3c                             | Fd3m                 | Fd3c                             |
|                     | Im3m                 | Ia3d                 |                                  |                      |                                  |

Questo importantissimo risultato «**un cristallo non può che avere la simmetria di uno dei 230 gruppi spaziali**» fu conseguito tra il 1885 e il 1894 indipendentemente da tre studiosi:

- il russo E.S. Fedorov
- il tedesco A. Schoenflies
- l'inglese W. Barlow

e rappresenta il punto di arrivo di una ricerca sulla organizzazione spaziale di punti iniziata con Bravais nel 1848.

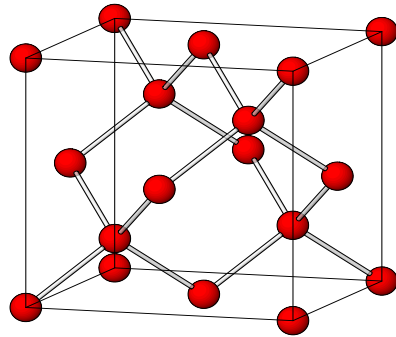
L'importanza ai fini strutturali fu compresa solo nel 1919 con la scoperta della diffrazione dei raggi X da parte di cristalli.

# La struttura del diamante (C)

**Gruppo spaziale =  $Fd-3m$ :** reticolo cubico a facce centrate con slittopiani  $d$  perpendicolari ai 3 assi di ordine 4; 4 assi ternari (di rotoinversione, ovvero c'è anche il centro di inversione) paralleli a  $[111]$  (diagonali interne del cubo) e 6 piani di riflessione perpendicolari alle direzioni  $[110]$  (diagonali delle facce del cubo).

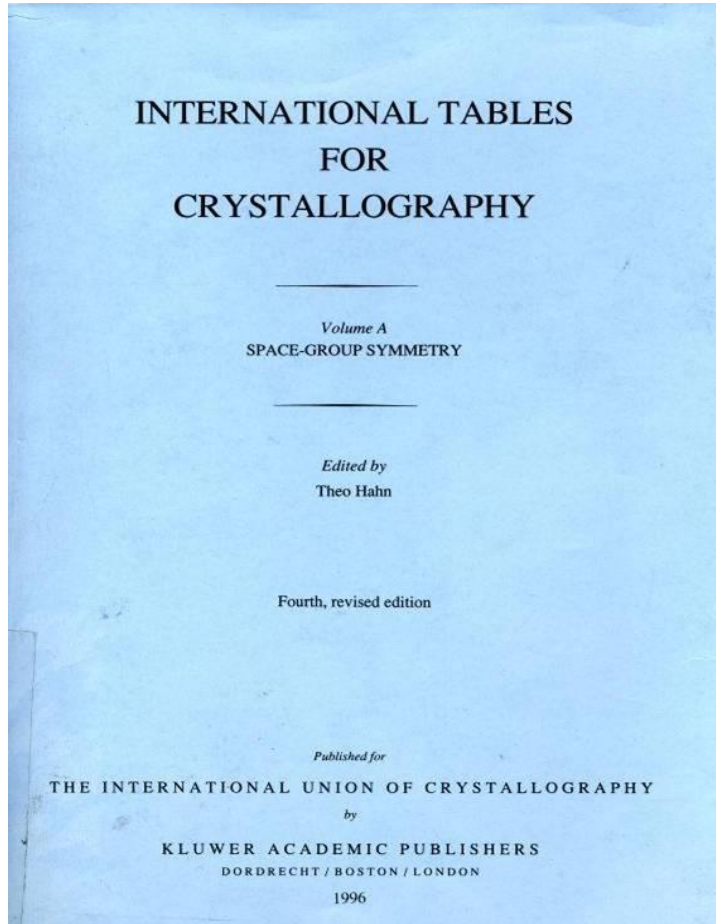
$a_0 = 3,57 \text{ \AA}$ : lato della cella elementare;

C (0,0,0): coordinate dell'atomo di carbonio posto nell'origine della cella



**E' sufficiente conoscere le coordinate di un atomo di C per ricavare la posizione di tutti gli altri atomi grazie al gruppo spaziale**

# TAVOLE INTERNAZIONALI



Tutte le informazioni sui gruppi spaziali, di interesse cristallografico, sono sintetizzate nel volume “INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY”, edito da T. Hahn, pubblicato da IUCr (*International Union of Crystallography*).

*Questo manuale fa parte di una serie di 7 volumi che coprono i vari aspetti della cristallografia dalle simmetrie ai metodi sperimentali, dalle proprietà chimico-fisiche dei cristalli alle macromolecole.*



**Riassumendo:**

**SISTEMI CRISTALLINI** = Vincoli fra simmetria e tipo di reticolo cristallino, raggruppamento dei gruppi puntuali e spaziali rispetto alla **geometria** della cella elementare. **7**

|  |   |
|--|---|
| <b>Triclino:</b> $a \neq b \neq c,$    | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$     |
| <b>Monoclino:</b> $a \neq b \neq c,$   | $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ |
| <b>Ortorombico:</b> $a \neq b \neq c,$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              |
| <b>Tetragonale:</b> $a = b \neq c,$    | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              |
| <b>Trigonale:</b> $a = b = c,$         | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$           |
| <b>Esagonale:</b> $a = b \neq c,$      | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$   |
| <b>Cubico:</b> $a = b = c,$            | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              |

**GRUPPI PUNTUALI** = Combinazioni di operatori di simmetria che non includono la traslazione, che si intersecano in un punto (baricentro del cristallo), che rimane quindi invariato. **32 (es. 2/m, 4mm)**

**GRUPPI SPAZIALI** = Combinazioni di operatori di simmetria che includono la traslazione e quindi non passano tutti per un punto. **230 (es. C2/m, Fdd2)**