

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI  
BOLOGNA

---

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI  
Corso di Laurea in Matematica

# I GRUPPI CRISTALLOGRAFICI

Tesi di Laurea Triennale in Algebra

Relatore:  
Chiar.mo Prof.  
LIBERO VERARDI

Presentata da:  
ALBERTO  
RUTIGLIANO

Seconda Sessione  
Anno Accademico 2010/2011

*”La vita stessa è una citazione”*



# Introduzione

Lo studio delle simmetrie nel piano e nello spazio è un problema secolare. Sin dall'antichità l'arte decorativa murale era incentrata su combinazioni geometriche, sviluppate principalmente sullo studio delle simmetria. L'esempio più celebre a riguardo è dato certamente dalle piastrellazioni dell'Alhambra di Granada. Benché le possibili decorazioni murali sono ovviamente illimitate in numero, esse sono invece limitate per quanto riguarda il tipo. Da un punto di vista matematico, le simmetrie esibite in queste decorazioni si possono infatti classificare in base alla possibili combinazioni (più precisamente, ai possibili gruppi di simmetria) che le lasciano invariate. Nel 1891, il matematico russo E.S. Fëdorov, dimostrò che esistono soltanto 7 tipi diversi di gruppi di simmetria per fregi lineari e 17 per quelli planari. Se gli oggetti planari più comuni sono le decorazioni murali, quelli spaziali più noti sono i cristalli. La cristallografia fu appunto uno dei primi campi di applicazione della teoria dei gruppi, a partire dal 1849 con Auguste Bravais. E nel 1890, prima di dimostrare l'analogo risultato per i tipi di gruppi di simmetria planare, Fëdorov aveva già dimostrato che esistono soltanto 230 tipi diversi di gruppi di simmetria spaziale. Anche in questo caso il lavoro del matematico russo era basato sulle possibili combinazioni delle simmetrie nello spazio. Nel presente lavoro di tesi, viene invece mostrato un altro approccio per la classificazione dei gruppi spaziali. Seguendo il metodo sviluppato da S.K. Kim nel libro *"Group theoretical methods and application to molecules and crystals"*, i gruppi vengono classificati grazie a un aspetto algebrico del gruppo delle simmetrie. Infatti, dopo aver mostrato l'isomorfismo esistente tra il

gruppo spaziale  $\hat{G}$  quozientato con il gruppo delle traslazioni  $T$  e il gruppo cristallografico  $G$ , cercando i generatori dei gruppi cristallografici, si riescono a ottenere i gruppi spaziali. Con questo procedimento, però, si ottengono gruppi spaziali equivalenti. Per escludere queste sovrapposizioni viene introdotto il criterio di equivalenza per i gruppi spaziali. Nell'ultimo capitolo, come esempio a quanto mostrato sono stati enumerati i gruppi spaziali del sistema romboedrico.

# Indice

<b>1</b>	<b>Il gruppo Euclideo tridimensionale <math>\mathbb{E}^3</math></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introduzione ai gruppi spaziali</b>	<b>9</b>
2.1	Struttura dei reticoli di Bravais . . . . .	12
2.2	Gli operatori proiettivi per un reticolo di Bravais . . . . .	14
2.3	Espressioni algebriche per i reticoli di Bravais . . . . .	15
<b>3</b>	<b>I 14 tipi di reticoli di Bravais</b>	<b>20</b>
3.1	Il sistema esagonale H ( $D_{6i}$ ) . . . . .	20
3.2	Il sistema tetragonale Q ( $D_{4i}$ ) . . . . .	21
3.3	Il sistema romboedrico RH ( $D_{3i}$ ) . . . . .	23
3.4	Il sistema ortorombico O ( $D_{2i}$ ) . . . . .	24
3.5	Il sistema cubico C ( $O_i$ ) . . . . .	27
3.6	Il sistema monoclinico M ( $C_{2i}$ ) . . . . .	28
3.7	Il sistema triclinico T ( $C_i$ ) . . . . .	29
<b>4</b>	<b>I 32 gruppi puntuali cristallografici</b>	<b>30</b>
4.1	I 32 generatori minimi per i 230 gruppi spaziali . . . . .	31
4.2	Criterio di equivalenza per i gruppi spaziali . . . . .	33
4.3	Notazioni . . . . .	35
4.4	Relazioni delle classi di simmetria . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Il gruppo spaziale del sistema romboedrico</b>	<b>38</b>
5.1	La classe $C_3$ . . . . .	39

5.2	La classe $C_{3i}$ . . . . .	39
5.3	La classe $D_3$ . . . . .	39
5.4	La classe $C_{3v}$ . . . . .	41
5.5	La classe $D_{3i}$ . . . . .	42
	<b>Bibliografia</b>	<b>46</b>

# Capitolo 1

## Il gruppo Euclideo tridimensionale $\mathbb{E}^3$

**Definizione 1.1.** Un gruppo è una coppia del tipo  $(G, \cdot)$ , in cui  $G$  è un insieme e  $\cdot$  un'operazione sugli elementi di  $G$ , tale che:

- $\forall a, b, c \in G$  si ha  $a \cdot (b \cdot c) = (a \cdot b) \cdot c$ ,
- esiste l'elemento neutro  $e$  rispetto all'operazione, cioè tale che  $a \cdot e = e \cdot a = a \forall a \in G$
- $\forall a \in G$  esiste un elemento  $\bar{a}$  tale che  $a\bar{a} = \bar{a}a = e$

**Definizione 1.2.** Definiamo uno spazio vettoriale su un campo  $K$ , come un insieme non vuoto  $V$  tale che per ogni coppia di elementi  $\mathbf{v}, \mathbf{w} \in V$  sia definito un terzo elemento di  $V$ , che denoteremo con  $\mathbf{v} + \mathbf{w}$  e chiameremo somma di  $\mathbf{v}$  più  $\mathbf{w}$ , e inoltre tale che per ogni  $\mathbf{v} \in V$  e per ogni  $k \in K$  sia definito un elemento di  $V$  che denoteremo con  $k\mathbf{v}$  che chiameremo prodotto di  $\mathbf{v}$  per  $k$ , in modo che siano definite le seguenti proprietà:

- $(\mathbf{u} + \mathbf{v}) + \mathbf{w} = \mathbf{u} + (\mathbf{v} + \mathbf{w}) \quad \forall \mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w} \in V$ ;
- esiste un elemento  $0 \in V$  tale che  $0 + \mathbf{v} = \mathbf{v} + 0 = \mathbf{v} \quad \forall \mathbf{v} \in V$ ;
- $\mathbf{v} + (-1)\mathbf{v} = 0 \quad \forall \mathbf{v} \in V$ ;



- $\mathbf{v} + \mathbf{w} = \mathbf{w} + \mathbf{v} \quad \forall \mathbf{v}, \mathbf{w} \in V;$
- $k(\mathbf{v} + \mathbf{w}) = k\mathbf{v} + k\mathbf{w} \quad \forall k \in K, \forall \mathbf{v}, \mathbf{w} \in V;$
- $(h + k)\mathbf{v} = h\mathbf{v} + k\mathbf{v} \quad \forall h, k \in K, \forall \mathbf{v} \in V;$
- $(hk)\mathbf{v} = h(k\mathbf{v}) \quad \forall h, k \in K, \forall \mathbf{v} \in V;$
- $1\mathbf{v} = \mathbf{v} \quad \forall v \in V;$

Nello svolgimento della tesi considereremo lo spazio vettoriale  $V$  definito sul campo vettoriale  $\mathbb{R}$ ,

**Definizione 1.3.** Sia  $V$  uno spazio vettoriale. L'applicazione  $f : V \rightarrow V$  è una trasformazione lineare se:

$$f(a_1\mathbf{v}_1 + \dots + a_n\mathbf{v}_n) = a_1f(\mathbf{v}_1) + \dots + a_nf(\mathbf{v}_n) \quad (1.1)$$

$\forall a_i \in \mathbb{R}$  e  $\forall \mathbf{v}_i \in V$  con  $i = 1, \dots, n$ .

**Definizione 1.4.** Una trasformazione lineare che lascia invariata la distanza tra due punti  $\mathbf{x}_1$  e  $\mathbf{x}_2$  in uno spazio vettoriale tridimensionale  $V$  è detta trasformazione euclidea tridimensionale, dove supponiamo definita in  $V = \mathbb{R}^3$  la metrica consueta euclidea.

Le trasformazioni euclidee sono descritte da una trasformazione ortogonale non omogenea di un vettore  $\mathbf{x}$  in  $V$ :

$$\mathbf{x}' = R\mathbf{x} + \mathbf{v} \quad (1.2)$$

dove  $R$  è una matrice ortogonale, ossia tale che  $R^{-1} = R^t$ ,  $3 \times 3$  a valori reali e  $\mathbf{v}$  è un vettore di  $V$ . Seguendo la notazione introdotta da Seitz, denoteremo la trasformazione come  $\mathbf{x}' = \{R|\mathbf{v}\}\mathbf{x}$ . La composizione e l'inversa di due trasformazioni euclidee sono ancora trasformazioni euclidee, infatti:

$$\{R'|\mathbf{v}'\}\{R|\mathbf{v}\} = \{R'R|\mathbf{v}' + R'\mathbf{v}\} \quad (1.3)$$

$$\{R|\mathbf{v}\}^{-1} = \{R^{-1}|-R^{-1}\mathbf{v}\} \quad (1.4)$$

Così definite, l'insieme di tutte le trasformazioni euclidee in  $V$  forma un gruppo, detto gruppo Euclideo  $\mathbb{E}^3$  con identità  $\{E|0\}$ . Lo studio di  $\mathbb{E}^3$  servirà a comprendere meglio alcune proprietà dei gruppi spaziali, che sono sottogruppi di  $\mathbb{E}^3$ , poiché ogni elemento di un gruppo spaziale di un cristallo deve lasciare invariata la distanza tra due punti del cristallo.

**Definizione 1.5.** Il gruppo di traslazione  $T$  in  $V$  è un sottogruppo di  $\mathbb{E}^3$  con elementi  $\{E|\mathbf{t}\}$  dove  $\mathbf{t}$  è un vettore di  $V$ , ed  $E$  è la matrice identità.

*Osservazione 1.* Il gruppo di traslazioni  $T$  è abeliano, infatti:

$$\{E|\mathbf{t}'\}\{E|\mathbf{t}\} = \{E|\mathbf{t} + \mathbf{t}'\} = \{E|\mathbf{t}\}\{E|\mathbf{t}'\} \quad (1.5)$$

L'osservazione implica che il gruppo di traslazioni  $T$  può essere considerato come un insieme di vettori  $\{\mathbf{t}\}$  la cui operazione è la somma di vettori, ossia è isomorfo a  $\mathbb{R}^3$ .  $T$  è un sottogruppo normale di  $\mathbb{E}^3$ , infatti:

$$\{R|\mathbf{v}\}\{E|\mathbf{t}\}\{R|\mathbf{v}\}^{-1} = \{E|R\mathbf{t}\} \quad (1.6)$$

con  $R\mathbf{t} \in V$ .

**Definizione 1.6.** Sia  $R$  la matrice ortogonale definita precedentemente. Per definizione di matrice ortogonale, questa può avere solo determinante  $\pm 1$ . Se si considerano le sole matrici con determinante pari a  $+1$  queste formano un sottogruppo del gruppo  $O(V)$  delle matrici ortogonali, detto gruppo ortogonale speciale di  $V$ , che si denota come  $SO(V)$ . Gli elementi di  $SO(V)$  sono dette le rotazioni di  $V$ .

*Osservazione 2.*  $SO(V)$  è un sottogruppo di  $\mathbb{E}^3$ .

$\mathbb{E}^3$  così definito può essere visto come il seguente prodotto semidiretto:

$$\mathbb{E}^3 = (T \rtimes SO(V)) \rtimes -E \quad (1.7)$$

**Proposizione 1.0.1.** Siano  $\mathbf{s}, \mathbf{x}$  due vettori di  $V$ , il loro prodotto vettoriale  $[\mathbf{s} \times \mathbf{x}]$  definisce un nuovo vettore di coordinate  $(s_2x_3 - s_3x_2, s_3x_1 - s_1x_3,$

$s_1x_2 - s_2x_1$ ), che può essere scritto nella forma  $[\mathbf{s} \times \mathbf{x}] = \omega \mathbf{s}$  dove  $\omega$  è la matrice antisimmetrica  $3 \times 3$  definita come:

$$\omega = \omega(\mathbf{s}) = \begin{bmatrix} 0 & -s_3 & s_2 \\ s_3 & 0 & -s_1 \\ -s_2 & s_1 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

**Definizione 1.7.** Una rotazione in uno spazio vettoriale tridimensionale rispetto a un vettore  $\mathbf{s}$  e di angolo  $\theta$  è data dall'equazione

$$R^{(3)}(\boldsymbol{\theta}) = e^{\boldsymbol{\theta}\omega}, \text{ con } \boldsymbol{\theta} = \theta \mathbf{s} \quad (1.9)$$

dove  $\omega = \omega(\mathbf{s})$  è stata precedentemente definita, e, dall'equazione secolare di  $\omega$  si ottiene  $e^{\theta\omega} = \mathbf{1} + \omega \sin \theta + \omega^2(1 - \cos \theta)$ .

Noi considereremo una similitudine di un elemento  $\{\{R|\mathbf{v}\}\}$  di  $\mathbb{E}^3$  dovuta a una trasformazione di coordinate non omogenea  $\Lambda = [U|\mathbf{s}]$  che descrive uno spostamento dell'origine delle coordinate  $O$  in  $O'$  di un vettore  $\mathbf{s}$  (come mostrato in figura) seguito da una rotazione  $U$  del sistema di coordinate. Quindi la trasformazione  $\Lambda$  porta un vettore  $\mathbf{x}$  di  $V^3$  nel vettore

$$\mathbf{x}' = U^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{s}) = \Lambda^{-1}\mathbf{x} \quad (1.10)$$

dove  $\Lambda^{-1} = [U^{-1} | -U^{-1}\mathbf{s}]$  è la trasformazione lineare non omogenea inversa di  $\Lambda$ .

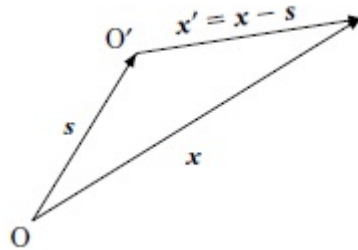


Figura 1.1:  
Spostamento  
delle coordinate  
dell'origine di un  
vettore  $\mathbf{s}$

Rispetto alla trasformazione di coordinate  $\Lambda$ , un elemento  $\{R|\mathbf{v}\}$  di  $\mathbb{E}^3$  è trasformato secondo l'equazione:

$$\{R'|\mathbf{v}'\} = \Lambda^{-1}\{R|\mathbf{v}\}\Lambda \quad (1.11)$$

dove

$$R' = U^{-1}RU \quad e \quad U\mathbf{v}' = \mathbf{v} - (E - R)\mathbf{s}$$

Le matrici  $R$  e  $R'$  si riferiscono alle origini  $O$  e  $O'$  rispettivamente. Nel caso di sola traslazione dell'origine delle coordinate abbiamo:

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} - [E - R]\mathbf{s} \quad (1.12)$$

Le similitudini servono per determinare l'equivalenza di due gruppi spaziali a cui è stata applicata una trasformazione di coordinate. Come applicazione dell'equazione precedente, consideriamo il problema inverso; cioè quello di trovare una traslazione  $[E|\mathbf{s}]$  dell'origine delle coordinate che porti un dato elemento  $\{R|\mathbf{v}\}$  in un altro elemento  $\{R'|\mathbf{v}'\}$ . Se  $\mathbf{v}' = 0$ , il problema è quello di ridurre  $\{R|\mathbf{v}\}$  alla composizione di una rotazione  $\{R|\mathbf{0}\}$  con una traslazione dell'origine delle coordinate. Riscriviamo l'equazione generale come

$$[E - R]\mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{v}' \quad (1.13)$$

Se quest'equazione è risolvibile per  $\mathbf{s}$ , allora l'applicazione che porta  $\{R|\mathbf{v}\}$  in  $\{R|\mathbf{v}'\}$  è data dalla traslazione  $[E|\mathbf{s}]$ . L'equazione è risolvibile per ogni  $\mathbf{v} - \mathbf{v}'$  se la matrice  $[E - R]$  è non singolare, cioè se  $R$  non ha come autovalore l'unità. Si può vedere che per una rotazione propria  $\rho$ , gli autovalori sono  $1$ ,  $e^{i\theta}$  e  $e^{-i\theta}$ , dove  $\theta$  è l'angolo di rotazione. Di conseguenza, quando  $R = \rho$ , la matrice  $[R - \rho]$  è sempre invertibile, mentre quando  $R$  è una rotazione-inversione  $\bar{\rho} = -\rho$  la matrice  $[E - \bar{\rho}]$  è sempre non singolare eccetto quando  $\rho$  è una rotazione binaria, cioè quando  $\theta = \pi$ . In questo caso,  $\bar{\rho} = m$  è una riflessione, e gli autovalori sono  $-1$ ,  $1$  e  $1$ , per cui  $[E - m]$  è singolare. Di conseguenza, se  $R = \bar{\rho} (\neq m)$ , l'equazione  $[E - R]\mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{v}'$  ha sempre una soluzione generale  $\mathbf{s} = [E - R]^{-1}(\mathbf{v} - \mathbf{v}')$  per ogni  $\mathbf{v} - \mathbf{v}'$ . Ciò significa che  $\{\bar{\rho} \neq m|\mathbf{v}\}$  possono essere ridotti alle rotazioni-inversioni  $\{\bar{\rho}|\mathbf{0}\}$  dell'origine delle coordinate  $O'$ , traslato rispetto a  $O$  di un vettore  $\mathbf{s} = [E - \bar{\rho}]^{-1}\mathbf{v}$ . D'altra parte, se  $R = \rho (\neq E)$  o  $m$ , l'equazione non ha una soluzione generale, ma può avere una soluzione purché  $\mathbf{v} - \mathbf{v}'$  soddisfi una certa condizione. Sia  $\psi$

un vettore parallelo all'asse di rotazione  $\rho$  o al piano di riflessione  $m$ , tale che  $R\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}$ , con  $R = \rho$  oppure  $m$ . Allora  $\boldsymbol{\psi}$  è ortogonale a  $[E - R]\mathbf{s}$ , cioè:

$$\langle \boldsymbol{\psi}, [E - R]\mathbf{s} \rangle = \langle [E - {}^tR]\boldsymbol{\psi}, \mathbf{s} \rangle = 0 \quad (1.14)$$

Quindi anche  $\mathbf{v} - \mathbf{v}'$  deve essere perpendicolare a  $\boldsymbol{\psi}$ :

$$[E - R]\mathbf{s} = (\mathbf{v} - \mathbf{v}') \perp \boldsymbol{\psi} \quad (1.15)$$

Per questo si ha una soluzione particolare dell'equazione per  $\mathbf{s}$  se e solo se  $\mathbf{v} - \mathbf{v}'$  è perpendicolare a  $\boldsymbol{\psi}$ . Al contrario, data una traslazione  $[E|\mathbf{s}]$ , solo la componente verticale  $\mathbf{v}_\perp$  di  $\mathbf{v}$  rispetto al vettore  $\boldsymbol{\psi}$  può cambiare, mentre la componente parallela rimane invariata, cioè  $\mathbf{v}'_\parallel = \mathbf{v}_\parallel$ . Per  $R = \rho$ , un elemento invariante  $\{\rho|\mathbf{v}_\parallel\}$  rispetto alla traslazione è chiamata rototraslazione, mentre per  $R = m$ , l'elemento invariante  $\{m|\mathbf{v}_\parallel\}$  è detto glissoriflessione, e questi elementi sono denotati come:

$$S_\rho = \{\rho|\mathbf{v}_\parallel\} \quad g_m = \{m|\mathbf{v}_\parallel\} \quad (1.16)$$

Queste non possono essere ridotte a sole rotazioni  $\{\rho|0\}$  o sole riflessioni  $\{m|0\}$  da una traslazione del punto considerato a meno che  $\mathbf{v}_\parallel = 0$ .

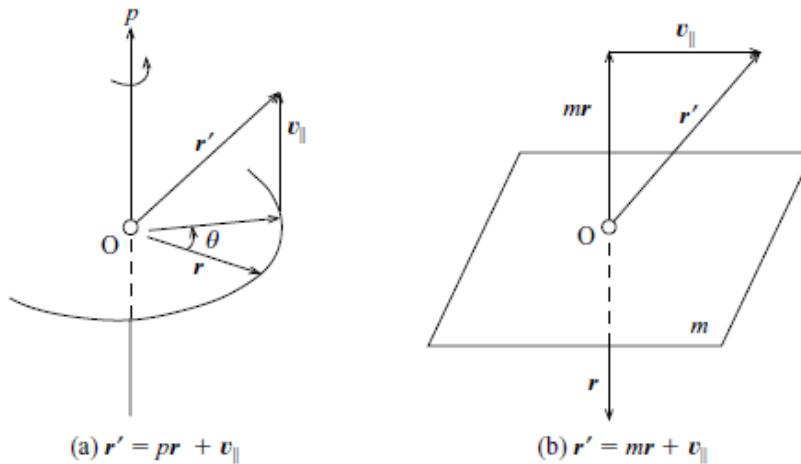


Figura 1.2:  
Rototraslazione  
e glis-  
sorifles-  
sione

Quindi determineremo la traslazione di vettore  $\mathbf{s}$  che porta  $\{R|\mathbf{v}_\perp\}$  per  $R = \rho$  o  $m$  l'origine  $O$  grazie alla sola rotazione  $\{R'|0\}$  in  $O'$ . Qui  $R$  e

$R'$  differiscono solo per le loro posizioni. La trasformazione  $\{R|\mathbf{v}_\perp\}$  è una trasformazione sul piano poiché lascia sullo stesso piano ogni punto che è sul piano perpendicolare a  $R$ . La traslazione  $\mathbf{s}$  richiesta è data da:

$$[E - R]\mathbf{s} = (\mathbf{v}_\perp) \quad (1.17)$$

cioè quella ottenuta ponendo  $\mathbf{v} - \mathbf{v}' = \mathbf{v}_\perp$  nell'equazione risolvente. Per  $R = m$  la soluzione è data da  $\mathbf{s} = \mathbf{v}_\perp/2$  poiché  $m\mathbf{v}_\perp = -\mathbf{v}_\perp$ . Per  $R = \rho$  consideriamo un sistema di coordinate per cui l'asse  $z$  è parallelo all'asse  $\rho$ , mentre l'asse  $x$  è parallelo a  $\mathbf{v}_\perp$ . Quindi  $\rho = R(\theta\mathbf{e}_z)$  e  $\mathbf{v}_\perp = (v_0, 0, 0)$ , dove  $\theta$  è l'angolo di rotazione  $\rho$ , mentre  $v_0$  è la componente  $x$  di  $\mathbf{v}_\perp$ . Per cui si ha:

$$\begin{bmatrix} 1 - \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & 1 - \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_x \\ s_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_0 \\ 0 \end{bmatrix}; \quad s_z = 0 \quad (1.18)$$

che dà, per la traslazione di vettore  $\mathbf{s}$ , come soluzione le componenti:

$$s_x = \frac{1}{2}v_0, \quad s_y = \frac{1}{2}v_0 \cot \frac{\theta}{2}, \quad s_z = 0; \quad (1.19)$$

La soluzione dell'equazione  $[E - R]\mathbf{s} = (\mathbf{v}_\perp)$  è rappresentata nella seguente immagine:

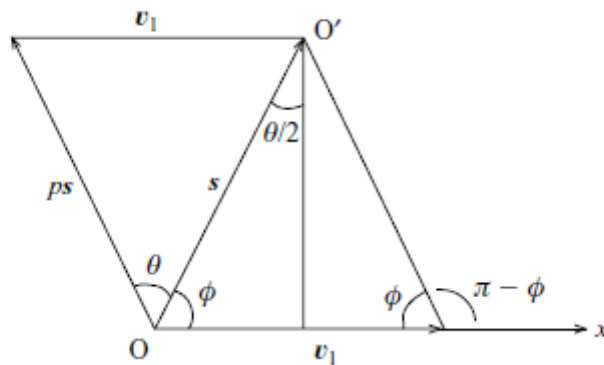


Figura 1.3: Soluzione grafica del punto fisso del piano di rotazione

Graficamente la soluzione si ottiene si ottiene considerando  $O$  e  $O'$  come i punti in cui gli assi  $\rho$  e  $\rho'$  intersecano il piano  $x, y$ , quindi si disegna il vettore

$\mathbf{v}_\perp$  da  $O$  lungo l'asse  $x$  e poi tracciando due linee, una da  $O$  e l'altra dalla fine del vettore  $\mathbf{v}_\perp$  con angoli  $\phi = (\pi - \theta)/2$  e  $\pi - \phi$  rispetto all'asse  $x$ . Il punto d'intersezione delle due linee è  $O'$  e la traslazione è data da  $\mathbf{s} = \overline{OO'}$ . Si vede che  $O'$  è il punto fisso del piano di rotazione  $\{\rho|\mathbf{v}_\perp\}$  e che  $s_y = \frac{1}{2}v_0 \tan \phi$ . Da queste considerazioni si trae il seguente teorema:

**Teorema 1.0.2** (Teorema di Eulero). *Nello spazio  $\mathbb{E}^3$  i tipi possibili di isometrie si riducono ai seguenti casi: riflessioni (rispetto ad un piano), rotazioni, traslazioni, glissoriflessioni, glissorotazioni e rotoriflessioni.*

Grazie a questo teorema riusciremo a descrivere tutti i 230 gruppi spaziali possibili.

## Capitolo 2

# Introduzione ai gruppi spaziali

La struttura atomica di un cristallo ideale in tre dimensioni può essere considerata come un reticolo periodico di atomi (o ioni o molecole), infinito per estensione. Due punti del cristallo vengono detti equivalenti se tutte le proprietà fisiche e geometriche sono identiche nei due punti. Noi considereremo le operazioni di simmetria che portano ogni punto del cristallo in un punto equivalente. L'insieme di tutte queste simmetrie forma un gruppo che è detto *gruppo spaziale del cristallo*, che viene denotato con  $\hat{G}$ . Questo è un sottogruppo del gruppo Euclideo  $\mathbb{E}^3$  poiché gli elementi di simmetria di  $\hat{G}$  devono lasciare invariata la distanza fra due punti del cristallo. I primi che classificarono tutti i possibili gruppi spaziali furono Fedrov nel 1895 e più tardi Schönflies. Le prime considerazioni riguarderanno le traslazioni in un cristallo, essendo queste le operazioni più elementari. Queste sono rappresentate dal gruppo di traslazioni  $T = \{E|\mathbf{t}\}$ , che è un sottogruppo del gruppo spaziale  $\hat{G}$ . Per la struttura atomica del cristallo, ogni traslazione deve essere discreta, cioè le traslazioni formano un gruppo isomorfo a  $(\mathbb{Z}, +)^3$ , generato da tre traslazioni indipendenti di lunghezza minima maggiore di zero,  $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ . Per definizione, un elemento di  $T$  manda un punto  $O$  del cristallo, scelto arbitrariamente, in un punto equivalente del cristallo. L'insieme di tutti i punti equivalenti costruiti grazie agli elementi di  $T$ , partendo dal punto  $O$  forma un reticolo, detto *reticolo di Bravais* del cristallo, che può essere



immaginato come la rappresentazione grafica del gruppo dei vettori discreti  $T = \{\mathbf{t}\}$ . Il punto finale del vettore è detto punto del reticolo, mentre  $\mathbf{t}$  è detto vettore del reticolo. Siccome il punto iniziale  $O$  è scelto arbitrariamente nell'insieme della struttura cristallina, non ha senso parlare di posizione assoluta nel reticolo di Bravais. Nella figura sottostante è mostrato un reticolo di Bravais nel piano, composto da due diversi atomi A e B. Vediamo che ogni traslazione del reticolo parallela a quella data, di un vettore arbitrario  $\mathbf{s}$  dà una rappresentazione equivalente di  $T$ , infatti:

$$[E|\mathbf{s}]^{-1}\{E|\mathbf{t}\}[E|\mathbf{s}] = \{E|\mathbf{t}\} \in T \quad (2.1)$$

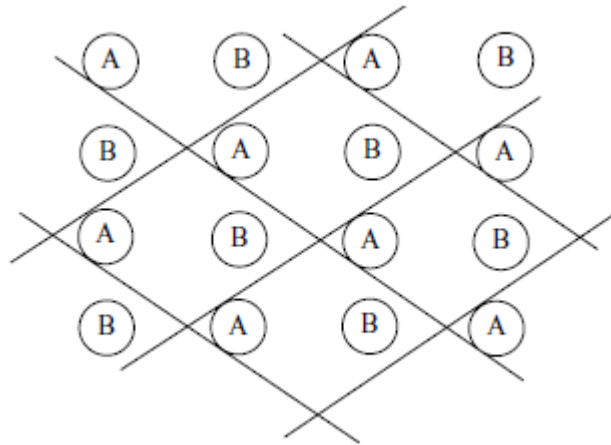


Figura 2.1: Reticolo di Bravais per un cristallo due-dimensionale

Se consideriamo il gruppo di simmetria puntuale  $K = \{R\}$  di un reticolo di Bravais  $T = \{\mathbf{t}\}$  rispetto a un punto del reticolo, allora:

$$R\mathbf{t} \in T; \quad \forall R \in K, \forall \mathbf{t} \in T \quad (2.2)$$

che è detta *condizione di compatibilità* fra un reticolo di Bravais  $T$  e un gruppo puntuale  $K$ . Infatti dall'equazione (2.2) seguirà che gli unici assi di rotazione  $c_n$  permessi saranno i seguenti cinque:

$$c_1, c_2, c_3, c_4, c_6$$

dove con  $c_n$  si indica la minima rotazione rispetto a dato asse tale che un punto torni nella posizione originale. Inoltre la traslazione inversa è sempre contenuta in  $K$  poiché se  $\mathbf{t} \in T$  allora anche  $-\mathbf{t} \in T$ . Se il reticolo di Bravais contiene un asse di rotazione  $n$ -esimo  $c_n$  con  $n > 2$  allora ha anche un asse di rotazione  $c'_2$  perpendicolare a  $c_n$ . Quindi un reticolo di Bravais con asse principale  $c_n$  ha anche simmetria puntuale  $D_{ni}$  ( $n > 2$ ), dove con  $D_{ni}$  si intende la composizione fra il gruppo diedrale  $D_n$  e l'inversione rispetto a un punto. Quindi si deduce che le possibili simmetrie  $K$  di un reticolo di Bravais devono essere una delle seguenti:

$$C_i; C_{2i}; D_{2i}; D_{3i}; D_{4i}; D_{6i}; O_i;$$

dove con  $O$  si indica il gruppo ottaedrale. I reticoli di Bravais che hanno lo stesso gruppo di simmetria appartengono allo stesso sistema cristallino. I sette possibili sistemi cristallini esistenti sono i seguenti:

- Triclinico, denotato con T (deriva dal gruppo  $C_i$ );
- Monoclinico, denotato con M (deriva dal gruppo  $C_{2i}$ );
- Ortorombico, denotato con O (deriva dal gruppo  $D_{2i}$ );
- Esagonale, denotato con H (deriva dal gruppo  $D_{6i}$ );
- Romboedrico, denotato con RH (deriva dal gruppo  $D_{3i}$ );
- Tetragonale, denotato con Q (deriva dal gruppo  $D_{4i}$ );
- Cubico, denotato con C (deriva dal gruppo  $O_i$ );

I reticoli di Bravais appartenenti a un sistema cristallino verranno classificati secondo il *tipo* di reticolo.

**Definizione 2.1.** Due reticoli con lo stesso gruppo di simmetria puntuale  $K$  sono dello stesso tipo se esiste una trasformazione continua tra essi che non riduca il gruppo di simmetria.

Vedremo che esistono 14 diversi tipi di reticoli di Bravais. Inoltre considereremo la simmetria direzionale di un cristallo. Due direzioni in un cristallo sono equivalenti se hanno la stessa sequenza di punti equivalenti. L'insieme di operazioni puntuali  $\{R\}$  che portano ogni direzione del cristallo in una equivalente forma un gruppo  $G = \{R\}$  detto *gruppo puntuale cristallografico* del cristallo, detto anche classe di simmetria del cristallo. Poiché un elemento di simmetria direzionale di un cristallo deve anche essere un elemento di simmetria direzionale del suo reticolo di Bravais  $T$ , il gruppo  $G$  è un sottogruppo del gruppo di simmetria  $K$  del reticolo di Bravais  $T$  del cristallo. Il gruppo puntuale cristallografico  $G$  di un cristallo può essere, ma non è sempre vero, un sottogruppo del gruppo spaziale  $\hat{G}$  del cristallo; dato che non è detto che  $G$  trasformi ogni punto del cristallo in uno equivalente: per ovviare a ciò viene introdotta una traslazione  $\mathbf{t}_R$  tale che porti il cristallo in un cristallo equivalente (come nel caso di una torsione o di una glissoriflessione). Così un elemento del gruppo spaziale  $\hat{G}$  può essere espresso come:

$$\hat{G} = \{\{R|\mathbf{t}_R\}\}, \quad \forall R \in G \quad (2.3)$$

dove la parte rotazionale  $\{R\}$  di  $\hat{G}$  forma la classe cristallina  $G$  e la traslazione  $\mathbf{t}_R$  è data da  $\mathbf{t}_R = \mathbf{v}_R + \mathbf{t} \quad \forall \mathbf{t} \in T$  dove  $\mathbf{v}_R$  è la traslazione minima caratteristica di  $R$ . Da (2.3) osserviamo che esiste un epimorfismo fra  $\hat{G}$  e  $G$  dato dall'applicazione  $\{R|\mathbf{v}_R + \mathbf{t}\} \rightarrow R$ . Dato che il nucleo dell'omomorfismo è il gruppo di traslazione  $T = \{\mathbf{t}\}$ , il gruppo quoziente  $\hat{G}/T$  è isomorfo a  $G$ , cioè  $\hat{G}/T \simeq G$ . Grazie a questo isomorfismo costruiremo i gruppi spaziali appartenenti alla classe cristallina  $G$ . Per come è stato introdotto il gruppo puntuale  $\hat{G}$ , la scelta più ovvia per l'origine delle coordinate è quella di farla coincidere con un punto di simmetria del cristallo, per minimizzare le traslazioni  $\mathbf{v}_R$ .

## 2.1 Struttura dei reticoli di Bravais

Per ogni reticolo di Bravais, esiste una base di vettori linearmente indipendenti  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  tale che ogni vettore del reticolo  $\mathbf{t}$  può essere rappresentato

come  $\mathbf{t} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  dove  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ . La base  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  è detta *base primitiva* del reticolo di Bravais  $T$ . Questa base è tale che al suo interno non ci siano altri punti del reticolo. Numericamente, la base è definita specificando la lunghezza dei vettori  $|\mathbf{a}_1|, |\mathbf{a}_2|, |\mathbf{a}_3|$  e gli angoli  $\widehat{\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2}, \widehat{\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3}, \widehat{\mathbf{a}_1\mathbf{a}_3}$ , chiamati *parametri* del reticolo. Ogni faccia  $[\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j]$  formata dai vettori  $\mathbf{a}_i$  e  $\mathbf{a}_j$  è primitiva, cioè al suo interno non ci sono punti del reticolo. Il parallelepipedo formato dai vettori della base  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  è chiamato *cella primitiva unitaria* di  $T$  e anch'esso non contiene punti del reticolo eccettuati quelli sui vertici dei vettori. Se  $(a_{ix}, a_{iy}, a_{iz})$  sono le componenti del vettore  $\mathbf{a}_i$ , si introduce la matrice  $A$  per la base tale che:

$$A = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3] = \begin{bmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Definendo  $A$  nel modo precedente risulta  $\mathbf{t} = A\mathbf{n}$  dove  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$  è un vettore colonna definito dagli interi  $n_1, n_2, n_3$ . Il volume  $V_0$  della cella primitiva unitaria è indipendente dalla scelta della base primitiva, e  $V_0$  rappresenta il volume minimo di una cella formato da tre vettori non complanari. Infatti siano  $\mathbf{t}_i = \sum_j \mathbf{a}_j M_{ji}$  con  $(i = 1, 2, 3)$  tre vettori del reticolo, dove  $M = \|M_{ji}\|$  è una matrice con elementi interi. Ora abbiamo  $T = AM$  con  $T = [\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3]$  matrice definita analogamente alla precedente  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$ . Quindi il volume della cella  $V = |\det T|$  è in relazione al volume della cella primitiva  $V_0 = |\det A|$  tramite la relazione  $V = V_0 |\det M|$ . Poiché  $\det M$  è un intero, il valore minimo di  $V$  si ha per  $\det M = \pm 1$ . Se  $[\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3]$  forma un'altra base primitiva di  $T$ , si dovrebbe avere  $\det M = \pm 1$  poichè entrambi i volumi delle celle primitive devono essere minimi. Una matrice ad elementi interi e determinante  $\det M = \pm 1$  è detta *matrice unimodulare*. Sia ora  $R$  un elemento del gruppo di simmetria  $K$  o  $T$ , allora  $R$  deve soddisfare la condizione di compatibilità, e usando l'equazione (2.2) si ottiene

$$R\mathbf{a}_i = \sum_j \mathbf{a}_j M(R)_{ji}, \quad R \in K; \quad i = 1, 2, 3; \quad (2.5)$$

dove la matrice  $M(R)$  è intera unimodulare, poiché sia  $[R\mathbf{a}_1, R\mathbf{a}_2, R\mathbf{a}_3]$  che  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  sono basi primitive di  $T$ . Quindi la traccia  $\text{tr}M(R)$  deve essere un intero e poiché  $M(R)$  è equivalente alla matrice  $R$  che determina una rotazione tridimensionale si ha:

$$\text{tr}M(R) = \pm(1 + 2 \cos \theta) \in \mathbb{Z} \quad (2.6)$$

Ora  $\theta$  può essere  $2\pi/n$  con  $n = 1, 2, 3, 4$  o  $6$ , per cui abbiamo il risultato mostrato prima, cioè gli assi di rotazione  $c_n$  possibili per  $K$  sono  $c_1, c_2, c_3, c_4$  e  $c_6$ , cioè per  $\theta = 0, \pi, \frac{2\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{3}$ . Mostriamo tre lemmi che collegano la simmetria puntuale  $K$  con i vettori del reticolo  $T$ .

**Lemma 2.1.1.** *Sia  $T$  un reticolo di Bravais appartenente al gruppo di simmetria  $K$ . Allora  $K$  contiene una simmetria inversa rispetto a un punto del reticolo  $T$ .*

**Lemma 2.1.2.** *Se  $K$  ha un asse di rotazione  $c_n$  ( $n > 1$ ), allora il reticolo  $T$  ha un vettore perpendicolare a  $c_n$  e uno parallelo a  $c_n$ .*

**Lemma 2.1.3.** *Se  $K$  ha un asse di rotazione  $c_n$  ( $n > 2$ ), allora contiene anche un asse di rotazione  $c'_2$  perpendicolare a  $c_n$  e parallelo a uno dei vettori più corti del reticolo, perpendicolare a  $c_n$ .*

## 2.2 Gli operatori proiettivi per un reticolo di Bravais

Una rotazione  $c_n$  può essere espressa come rotazione infinitesimale  $\omega$  attraverso l'espressione:

$$c_n = e^{[(2\pi/n)\omega]} = E + \omega \sin(2\pi/n) + \omega^2 [1 - \cos(2\pi/n)] \quad (2.7)$$

dove  $E$  è la matrice unitaria e  $\omega$  è tale che  $\omega^3 = -\omega$ . Così abbiamo due operatori proiettivi,  $-\omega^2$  e il suo duale  $(1 + \omega^2)$  tali che sono ortogonali fra loro. Ora sia  $\mathbf{r}$  un vettore nello spazio vettoriale tridimensionale  $V$ . Allora

le proiezioni di  $\mathbf{r}$  perpendicolari e parallele all'asse di rotazione  $c_n$  sono date da:

$$\mathbf{r}_\perp = -\omega^2 \mathbf{r}, \quad e \quad \mathbf{r}_\parallel = (1 + \omega^2) \mathbf{r} \quad (2.8)$$

Queste proiezioni non sono elementi di simmetria del reticolo di Bravais  $T$ , ma da queste si possono trovare elementi di simmetria per il reticolo, proporzionali alle proiezioni. L'elemento di simmetria proporzionale a  $-\omega^2$  è definita attraverso l'equazione (2.7) da:

$$P_n = 2E - c_n - c_n^{-1} = -p_n \omega^2, \quad p_n = 2[1 - \cos(2\pi/n)] \quad (2.9)$$

dove  $P_n$  è un'operazione di simmetria di  $T$ , cioè porta un vettore del reticolo di  $T$  in un altro vettore del reticolo.  $P_n$  è involutoria, infatti  $P_n^2 = p_n P_n$ . Il coefficiente  $p_n$  per i sistemi cristallini assume i valori:  $p_6 = 1$ ,  $p_4 = 2$ ,  $p_3 = 3$ ,  $p_2 = 4$  e  $p_1 = 0$ . Invece le simmetrie di  $T$  proporzionali a  $(1 + \omega^2)$  sono definite dal duale di  $P_n$ :

$$Q_n = p_n E - P_n = p_n (1 + \omega^2) \quad (2.10)$$

che è involutiva e ortogonale a  $P_n$ , infatti  $Q_n^2 = p_n Q_n$  e  $P_n Q_n = 0$ . Ora, sia  $\mathbf{t}$  un vettore del reticolo  $T$  né perpendicolare né parallelo all'asse di rotazione  $c_n$ , allora le proiezioni  $P_n$  e  $Q_n$  applicate a  $\mathbf{t}$  danno i vettori del reticolo  $\mathbf{t}_\perp = P_n \mathbf{t}$  e  $\mathbf{t}_\parallel = Q_n \mathbf{t}$  dove  $\mathbf{t}_\perp$  ( $\mathbf{t}_\parallel$ ) è perpendicolare (parallelo) all'asse  $c_n$ . Inoltre abbiamo

$$P_n \mathbf{t}_\perp = p_n \mathbf{t}_\perp, \quad Q_n \mathbf{t}_\parallel = p_n \mathbf{t}_\parallel \quad e \quad P_n \mathbf{t}_\parallel = Q_n \mathbf{t}_\perp = 0 \quad (2.11)$$

dai quali osserviamo che  $\mathbf{t}_\perp$  ( $\mathbf{t}_\parallel$ ) sono autovettori di  $P_n$  ( $Q_n$ ) con autovalori  $p_n$ .

## 2.3 Espressioni algebriche per i reticoli di Bravais

Sia  $c_n$  l'asse di rotazione principale del gruppo di simmetria  $K$  del reticolo di Bravais  $T$  e siano  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3]$  tre vettori del reticolo non complanari, ognuno

dei quali sia primitivo. Usando il Lemma 2.2.2, sia  $\mathbf{e}_3$  il vettore parallelo a  $c_n$  e siano  $\mathbf{e}_2$  e  $\mathbf{e}_3$  sul piano  $\omega$  di  $c_n$  (che è perpendicolare a  $c_n$ ). La base definita da  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3]$  è detta *base convenzionale del reticolo*  $T$  e il parallelepipedo definito dai tre vettori è detto *parallelepipedo di Bravais* di  $T$ . In generale un parallelepipedo di Bravais non è detto sia primitivo. Affinchè l'intero reticolo  $T$  possa essere descritto da un insieme di punti del reticolo all'interno o sul parallelepipedo di Bravais (nel caso in cui ci siano) definiamo il sottoreticolo  $T^{(c)} = \{\mathbf{t}_c\}$  di  $T$  tale che:

$$\mathbf{t}_c = q_1\mathbf{e}_1 + q_2\mathbf{e}_2 + q_3\mathbf{e}_3; \quad \text{con } q_1, q_2, q_3 \in \mathbb{Z} \quad (2.12)$$

che forma un sottogruppo normale del gruppo di traslazione  $T$ . In altre parole, il reticolo di Bravais  $T$  è descritto dal *sottoreticolo convenzionale*  $T^{(c)}$  in cui possono esserci punti del reticolo all'interno o su ogni parallelepipedo di Bravais. Il sottoreticolo convenzionale ha la caratteristica di mantenere la simmetria del cristallo, e, in generale, è più grande della cella primitiva unitaria. Così una traslazione generale  $\mathbf{t}$  di  $T$  è descritta da:

$$\mathbf{t} = x\mathbf{e}_1 + y\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3 \pmod{\mathbf{t}_c \in T^{(c)}} \quad (2.13)$$

dove le *coordinate convenzionali*  $x, y$  e  $z$  sono numeri razionali (mod 1), cioè appartenenti a  $(\mathbb{Q}/\mathbb{Z}, +)$ . Un insieme di punti  $\{(x, y, z)\}$  di  $T$  definisce un tipo di reticolo appartenente al sistema cristallino  $K$ , poiché due insiemi di numeri razionali non possono essere portati con una trasformazione continua da uno all'altro senza perdere la simmetria puntuale  $K$ . D'ora in poi un insieme di punti del reticolo definito da  $\{(x, y, z)\}$  verrà indicato come un *insieme di punti equivalenti* di un parallelepipedo di Bravais, ed esso fornisce un rappresentante di un laterale di  $T^{(c)}$  in  $T$ , e poiché  $T^{(c)}$  è normale in  $T$  possiamo considerare il gruppo quoziente  $T/T^{(c)}$ , così se  $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2) \in T/T^{(c)}$ , allora  $(x_1 + x_2, y_1 + y_2, z_1 + z_2) \in T/T^{(c)}$ . Per determinare un possibile insieme  $\{(x, y, z)\}$  compatibile con un dato sistema cristallino  $K$ , consideriamo un parallelepipedo di Bravais con asse principale di rotazione  $c_n$  (con  $n > 2$ ) e sia  $\mathbf{e}_1$  uno dei vettori del reticolo più corti sul piano  $\omega$

perpendicolare a  $c_n$  e sia  $\mathbf{e}_2 = c_n \mathbf{e}_1$ . La faccia  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2]$  del parallelepipedo di Bravais è primitiva, poiché se ci fosse un vettore  $\mathbf{e}'$  all'interno della faccia, allora almeno uno fra  $\mathbf{e}'$ ,  $\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}'$ ,  $\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}'$  e  $\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}'$  sarebbe più corto di  $\mathbf{e}_1$ .

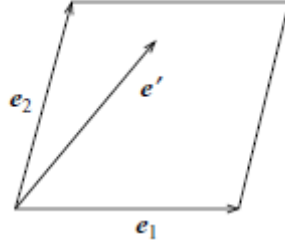


Figura 2.2: Base primitiva formata dai vettori  $\mathbf{e}_1$  e  $\mathbf{e}_2$

Ora, sottraendo all'equazione (2.13)  $c_n \mathbf{t}$ , otteniamo:

$$\mathbf{t} - c_n \mathbf{t} = (x + y)\mathbf{e}_1 + [p_n y - (x + y)]\mathbf{e}_2 \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \quad (2.14)$$

dove  $c_n \mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2$ ,  $c_n \mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_3$  e  $c_n \mathbf{e}_2 = 2\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_1 - p_n \mathbf{e}_2$  che seguono dalla relazione  $c_n = 2E - c_n^{-1} - P_n$  che, a loro volta seguono dall'equazione (2.9). Ora  $\mathbf{t} - c_n \mathbf{t}$  è un vettore del reticolo e  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2]$  è una faccia primitiva. L'equazione (2.14) implica che  $x + y$  e  $p_n y$  sono interi, per cui possiamo porre  $y = m/p_n$  e  $x = -m/p_n$ , e quindi l'equazione (2.13) diventa:

$$\mathbf{t} = -(m/p_n)\mathbf{e}_1 + (m/p_n)\mathbf{e}_2 + z\mathbf{e}_3 \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \quad (2.15)$$

dove i valori possibili di  $m$  sono  $0 \leq m < p_n$  con  $p_n$  fra quelli descritti precedentemente. Si nota che scambiando  $\mathbf{e}_1$  con  $-\mathbf{e}_2$  si ottiene la stessa formula, e questo implica che esiste un piano di riflessione  $\bar{c}'_2$  perpendicolare al vettore diagonale del reticolo  $\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2$ .



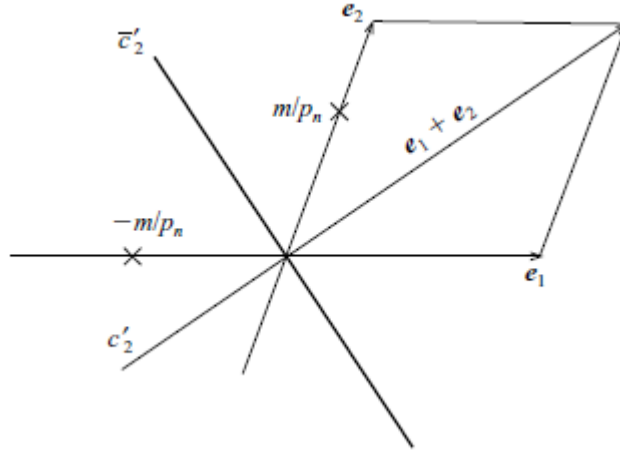


Figura 2.3: Piano di riflessione perpendicolare alla diagonale  $\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2$

Se a questo uniamo il fatto che esiste la simmetria di inversione del reticolo  $T$ , concludiamo che esiste una rotazione doppia  $c'_2$  rispetto alla diagonale  $\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2$  e quindi lungo  $\mathbf{e}_1$  e  $\mathbf{e}_2$  dati da  $c_n^{-1}c'_2$  e  $c_n c'_2$  rispettivamente. Per quanto riguarda la componente  $z$ , procediamo nel seguente modo.

Applichiamo la proiezione  $Q_n$  definita nell'equazione (2.10) ad entrambi i membri dell'equazione (2.15), e usando l'uguaglianza (2.11) otteniamo:

$$Q_n \mathbf{t} = zp_n \mathbf{e}_3 \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \quad (2.16)$$

Dato che  $Q_n \mathbf{t}$  è un vettore del reticolo e  $\mathbf{e}_3$  è il più corto nella sua direzione, allora il coefficiente  $zp_n$  deve essere un intero (sia esso  $m'$ ), e quindi otteniamo:

$$\mathbf{t} = -(m/p_n)\mathbf{e}_1 + (m/p_n)\mathbf{e}_2 + (m'/p_n)\mathbf{e}_3 \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \quad (2.17)$$

con  $0 < m$  e  $m' < p_n$ . Questa equazione descrive la struttura generale di un tipo di reticolo appartenente al sistema cristallino  $D_{ni}$ . Analizziamo la formula (2.17). La terza componente della base che forma una cella primitiva con  $\mathbf{e}_1$  e  $\mathbf{e}_2$  è dato da un vettore  $\mathbf{t}$  che ha la più piccola componente nella formula (2.17) compatibile con un valore di  $m$  assegnato. Così, se  $m = 0$ , risulta  $m' = 0$  e una base primitiva  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  è data da:

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{a}_2 = \mathbf{e}_2, \quad \mathbf{a}_3 = \mathbf{e}_3 \quad (2.18)$$

che definisce anche un parallelepipedo di Bravais primitivo. Se  $m > 0$ ,  $m'$  non può essere zero perché la faccia  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2]$  è primitiva. Così il terzo vettore della base primitiva  $\mathbf{a}_3^0$  è dato da:

$$\mathbf{a}_3^0 = -(m/p_n)\mathbf{e}_1 + (m/p_n)\mathbf{e}_2 + (1/p_n)\mathbf{e}_3 \quad 0 < m < p_n \quad (2.19)$$

Così ogni valore intero di  $m$  tale che  $0 < m < p_n$  forma una cella primitiva unitaria  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{a}_3^0]$  e il valore di  $p_n$  determina il numero dei tipi di reticoli appartenenti a  $D_{ni}$  con ( $n > 2$ ). Poiché  $p_n > 1$  il vettore  $\mathbf{a}_3^0$  è dentro al parallelepipedo di Bravais, quindi possono esistere punti equivalenti nel parallelepipedo dati da:

$$\mu\mathbf{a}_3^0 = (-\mu m/p_n, \mu m/p_n, \mu p_n) \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T(c)) \quad (2.20)$$

dove  $\mu$  è un intero con  $0 \leq \mu < p_n$ . Se  $n = 2$ , l'argomentazione fatta non è più valida poiché  $c_2\mathbf{e}_1 = -\mathbf{e}_1$ , di conseguenza possono esistere assi  $c'_2$  perpendicolari a  $c_2$ . Così abbiamo ottenuto i sistemi cristallini  $D_{ni}$ ,  $O_i$  e  $C_{2i}$ , dove il sistema  $O_i$  si ottiene quando i tre vettori convenzionali del reticolo  $D_{ni}$  sono equivalenti. Inoltre dalle proiezioni  $P_2/2$  e  $Q_2/2$  procedendo come nel caso per  $n > 2$ , con un'adeguata scelta di  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3]$  otteniamo la struttura generica dei tipi di reticoli, descritta da:

$$\mathbf{t} = (m_1/2)\mathbf{e}_1 + (m_2/2)\mathbf{e}_2 + (m_3/2)\mathbf{e}_3 \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \quad (2.21)$$

Concludendo, vediamo che tutti i tipi di reticoli di Bravais sono descritti dall'espressione (2.17) per  $n > 2$  e dall'espressione (2.21) per  $n = 2$ .

# Capitolo 3

## I 14 tipi di reticoli di Bravais

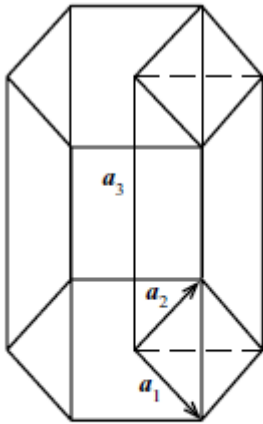
Nel capitolo precedente abbiamo visto come tutti i tipi di reticoli di Bravais possano essere descritti dall'equazione (2.17) per  $n > 2$  e dall'equazione (2.21) per  $n = 2$ . In questo capitolo esplicheremo le varie soluzioni.

### 3.1 Il sistema esagonale H ( $D_{6i}$ )

Siamo nel caso in cui  $p_6 = 1$ , e si ha  $m = m' = 0$  poiché  $0 < m, m' < p_6 = 1$  per l'equazione (2.15). Quindi esiste un solo tipo di reticolo che è primitivo, e la cui base primitiva è definita dai vettori  $\mathbf{a}_i = \mathbf{e}_i$  con  $i = 1, 2, 3$ . Di solito si considera  $\mathbf{a}_2 = c_3\mathbf{a}_1$  invece di  $\mathbf{a}_2 = c_6\mathbf{a}_1$  senza perdere la simmetria poiché si ha che  $c_3^{-1}$  è parallelo a  $c_6\mathbf{a}_1$ . Allora la base  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]$  definisce un sistema di coordinate esagonale, e il tipo di reticolo è denotato come  $P_H$ . Dalla simmetria  $D_{6i}$  si ha

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|, \quad \widehat{\mathbf{a}_1\mathbf{a}_1} = 120^\circ, \quad \mathbf{a}_3 \perp [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2] \quad (3.1)$$

per cui servono solo i parametri  $|\mathbf{a}_1|$  e  $|\mathbf{a}_3|$  per descrivere ogni reticolo di questo tipo.



$$\begin{aligned} \mathbf{a}_3 &\perp [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2] \\ \mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2 &= 120^\circ \end{aligned}$$

Figura 3.1: Parallelepipedo di Bravais esagonale

### 3.2 Il sistema tetragonale Q ( $D_{4i}$ )

In questo caso  $0 \leq m < p_4 = 2$ , quindi otteniamo  $m = 0, 1$ . Se  $m = 0$ , il parallelepipedo di Bravais è primitivo e una base è definita dai vettori  $\mathbf{a}_i = \mathbf{e}_i$  con  $i = 1, 2, 3$ , e si denota come  $P_Q$ . Dalla simmetria  $D_{4i}$  i vettori della base primitiva  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  sono perpendicolari fra loro e  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ , quindi ogni reticolo di  $P_Q$  è determinato conoscendo i parametri  $|\mathbf{a}_1|$  e  $|\mathbf{a}_3|$ . Se  $m = 1$ , dall'equazione (2.19), una base primitiva è definita dai vettori:

$$\mathbf{a}_1^0 = \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{a}_2^0 = \mathbf{e}_2, \quad \mathbf{a}_3^0 = \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right),$$

Così il parallelepipedo di Bravais ha un solo punto esterno al reticolo,  $\mathbf{a}_3^0$ , che è al centro del parallelepipedo, per cui il reticolo è detto a corpo centrato e denotato con  $I_Q$ . Se scegliamo la base primitiva considerando i tre vettori che hanno come punto iniziale il centro del parallelepipedo di Bravais e punto finale tre vertici distinti del parallelepipedo stesso, aumentiamo la simmetria, e si ha:

$$\mathbf{a}_i = \mathbf{d}_I - \mathbf{e}_i; \quad \text{con } i = 1, 2, 3$$

in cui  $\mathbf{d}_I = (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$ , quindi la base primitiva  $\mathbf{A} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  è data da:

$$\mathbf{A} = [(-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2, (\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2, (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3)/2] \quad (3.2)$$

Per cui la matrice  $\mathbf{A}$  di cambio base rispetto alla base canonica è:

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Per costruzione i tre vettori hanno stessa lunghezza, pari a metà diagonale, per cui la cella primitiva unitaria formata da  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  è rombica, infatti poiché i vettori della base convenzionale sono ortogonali abbiamo:

$$\mathbf{a}_i^2 = (\mathbf{e}_1^2, \mathbf{e}_2^2, \mathbf{e}_3^2)/4 = \mathbf{d}_I^2; \quad i = 1, 2, 3;$$

Inoltre gli angoli sono determinati dal prodotto scalare:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = \frac{1}{2}\mathbf{e}_k^2 - \mathbf{d}_I^2 \quad (3.4)$$

per cui si ha

$$\sum_{i>j} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = -\mathbf{d}_I^2; \quad \text{cioè} \quad \sum_{i>j} \cos(\widehat{\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j}) = -1 \quad (3.5)$$

Ora dall'espressione  $\mathbf{A}$  e dall'equazione  $\mathbf{t} = \mathbf{A}\mathbf{n}$ , ricaviamo le coordinate del vettore del reticolo  $\mathbf{t}$  rispetto alla base convenzionale:

$$\mathbf{t} = \mathbf{A}\mathbf{n} = ((-n_1 + n_2 + n_3)/2, (n_1 - n_2 + n_3)/2, (n_1 + n_2 - n_3)/2) \quad (3.6)$$

Le tre coordinate sono o intere o metà di un intero, e quest'ultime rappresentano i punti del reticolo al centro dei parallelepipedi di Bravais. Nel caso di  $I_Q$  abbiamo  $|\mathbf{e}_1| = |\mathbf{e}_2|$  e  $\widehat{\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3} = \widehat{\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1}$  affinché sia vera l'equazione (3.4). Quindi un reticolo del tipo  $I_Q$  ha due parametri, la lunghezza di un lato del romboedro, e la misura di un angolo. I due restanti angoli, uguali fra loro, infatti si ricavano dall'equazione (3.5).

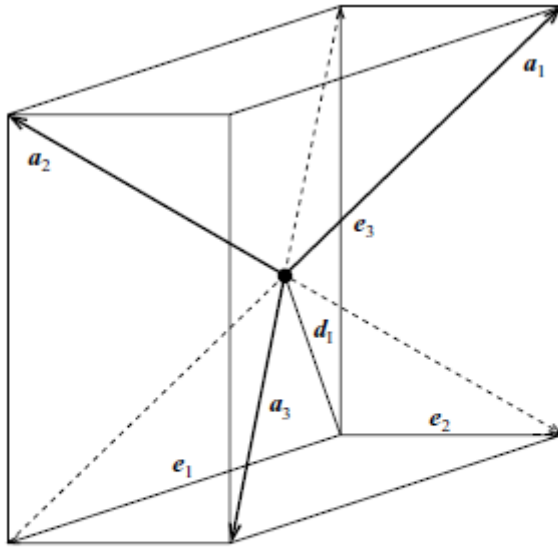


Figura 3.2: Parallelepipedo di Bravais a corpo centrato

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= \mathbf{d}_1 - \mathbf{e}_1, \mathbf{a}_2 = \mathbf{d}_1 - \mathbf{e}_2, \mathbf{a}_3 = \mathbf{d}_1 - \mathbf{e}_3 \\
 \mathbf{d}_1 &= (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) \\
 |\mathbf{a}_1| &= |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3| = |\mathbf{d}_1| \\
 \sum_{i>j} \cos(\mathbf{a}_i \wedge \mathbf{a}_j) &= -1
 \end{aligned}$$

### 3.3 Il sistema romboedrico RH ( $D_{3i}$ )

Se  $n = 3$ ,  $m = 0, 1$  o  $2$ . Dato che  $\mathbf{e}_2 = c_3 \mathbf{e}_1$ , quando  $m = 0$  nell'equazione (2.19), abbiamo un parallelepipedo di Bravais che coincide con il tipo di reticolo esagonale  $P_H$  che appartiene alla classe  $D_{6i}$  definita nella formula (3.1). Quando  $m = 1$  dall'equazione (2.20) si hanno due ulteriori punti equivalenti dentro il parallelepipedo di Bravais, e sono quelli che si hanno per  $\mu = 1$  e  $2$ :

$$\mathbf{a}_3^0 = \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right) \quad 2\mathbf{a}_3^0 = \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} \right) \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \quad (3.7)$$

Il parallelepipedo è detto parallelepipedo di Bravais esagonale bicentrato. Gli assiomi del gruppo  $T/Tc$  sono soddisfatti dai due punti equivalenti del parallelepipedo, infatti si ha  $\mathbf{a}_3^0 + 2\mathbf{a}_3^0 = (0, 0, 0) \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)})$ . Ora consideriamo il caso per cui  $m = 2$ . Dall'equazione (2.20) con  $\mu = 1$  e  $2$

abbiamo:

$$\mathbf{a}_3^{0'} = \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3} \right) \quad 2\mathbf{a}_3^{0'} = \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3} \right)$$

che è equivalente a (3.7) scambiando  $\mathbf{e}_1$  e  $\mathbf{e}_2$ . Quindi il reticolo bicentrato può essere descritto dalla base primitiva  $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  generato da  $\mathbf{a}_3^0$  per cui:

$$\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_3^0, \quad \mathbf{a}_1 = c_3 \mathbf{a}_3, \quad \mathbf{a}_2 = c_3 \mathbf{a}_1 \quad (3.8)$$

Ora nel caso in cui  $c_3 = 3_z$ , usando la rappresentazione di Jones, si ha  $3_z = (-x, x - y, z)$  da cui otteniamo:

$$\mathbf{a}_3 = \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right), \quad \mathbf{a}_1 = \left( -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left( -\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{1}{3} \right)$$

Perciò si ha che sia i lati che gli angoli sono uguali fra loro, e quindi la cella primitiva unitaria è un romboedro con parametri uguali. Il reticolo è detto romboedrico e viene denotato con R. Anche in questo caso i parametri sufficienti sono due, la lunghezza di un lato e l'angolo compreso fra due vettori.

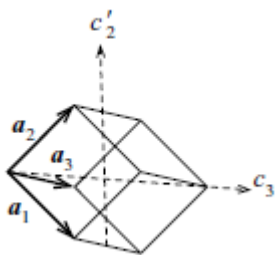


Figura 3.3: Reticolo romboedrico R

### 3.4 Il sistema ortorombico O ( $D_{2i}$ )

Per la descrizione del sistema ortorombico, scegliamo i tre vettori della base convenzionale nella direzione dei tre assi con rotazione doppia, ortogonali fra loro  $(2_x, 2_y, 2_z)$  di  $D_{2i}$ . Sia  $\mathbf{e}_3 \parallel 2_z$  e quindi applicando la proiezione  $Q_2/2 = E + 2_z$  all'equazione (2.13) otteniamo:

$$\mathbf{t} + 2_z \mathbf{t} = 2z \mathbf{e}_3 \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^c)$$

per cui  $2z$  deve essere un numero intero. Analogamente anche  $2x$  e  $2y$  devono essere interi. Quindi i vettori del reticolo sono del tipo:

$$\mathbf{t} = (m_1/2, m_2/2, m_3/2) \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \quad (3.9)$$

dove gli  $m_i$  possono assumere valore 0 o 1, con la condizione che  $m_1 + m_2 + m_3 \neq 1$ , poiché ogni vettore della base deve essere il più corto possibile nella sua direzione. Per gli assiomi di gruppo rispetto a  $T/T^{(c)}$  per un insieme di punti equivalenti in un parallelepipedo di Bravais, otteniamo che sono possibili solo i seguenti tipi di reticolo:

- (i) Il reticolo primitivo  $P_0$ , in cui non ci sono punti equivalenti nel parallelepipedo di Bravais oltre al punto  $(0, 0, 0)$ . La base primitiva è data da  $\mathbf{a}_i = \mathbf{e}_i \forall i$ . Il reticolo è determinato conoscendo la lunghezza degli  $\mathbf{a}_i$ .
- (ii) Il reticolo a base centrata  $A_0$ , in cui solo una base  $A$  definita dalla faccia  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2]$  ha un punto nel centro, cosicché i punti equivalenti del reticolo sono  $(0, 0, 0)$  e  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . La base primitiva è definita da:

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{a}_2 = (\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2, \quad \mathbf{a}_3 = (\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3)/2;$$

che soddisfano le condizioni  $|\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3|$  e  $\mathbf{a}_1 \perp [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$ , per cui i parametri necessari per determinare il reticolo sono  $|\mathbf{a}_1|$ ,  $|\mathbf{a}_2|$  e  $\widehat{\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3}$ . Equivalentemente si possono definire altre due basi  $B_0$  e  $C_0$  in cui i punti equivalenti sono rispettivamente  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ .

- (iii) Il reticolo a corpo centrato  $I_0$  in cui i punti equivalenti sono  $(0, 0, 0)$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  (si confronti la figura 3.2). Definendo la base primitiva  $I_0$  come nella formula (3.2), analogamente al caso del sistema tetragonale  $I_Q$ , i vettori della base soddisfano tutte le condizioni definite nelle formule (3.3)-(3.5). La sola differenza rispetto a  $I_Q$  si deve al fatto che in questo caso i tre angoli  $\widehat{\mathbf{a}_i\mathbf{a}_j}$  per  $i > j$  sono diversi. La cella unitaria primitiva anche in questo caso è rombica e i tre parametri necessari sono  $|\mathbf{a}_1|$ ,  $\widehat{\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2}$  e  $\widehat{\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3}$ .



- (iv) Il reticolo a facce centrate  $F_0$  in cui i punti equivalenti sono  $(0,0,0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Un insieme simmetrico di vettori primitivi della base  $\mathbf{A} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  è definito dai tre punti del reticolo a facce centrate nel seguente modo:

$$\mathbf{A} = [(\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2, (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_1)/2, (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2)/2] \quad (3.10)$$

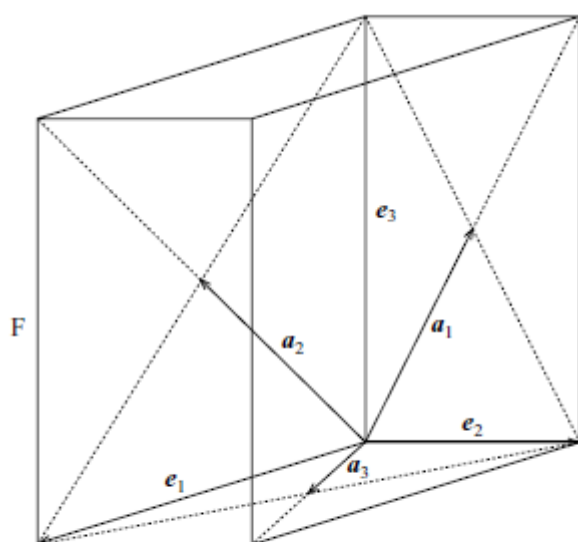


Figura 3.4: Parallelepipedo a facce centrate  $\in D_{2i}$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2, \mathbf{a}_2 = (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_1)/2, \mathbf{a}_3 = (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2)/2 \\ \mathbf{d}_F &= (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2 \\ \mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j &= \mathbf{d}_F^2 - \mathbf{a}_k^2 \end{aligned}$$

Pertanto, la matrice  $\mathbf{A}$  rispetto alla base convenzionale risulta essere:

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

Ora, riscrivendo l'equazione (3.10) nella forma  $\mathbf{a}_i = \mathbf{d}_F - \mathbf{e}_i/2$ ; con  $i = 1, 2, 3$  e  $\mathbf{d}_F = (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$  dove  $\mathbf{d}_F$  è metà della diagonale del parallelepipedo di Bravais, allora poiché la

base convenzionale del reticolo deve essere ortogonale, risulta:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_i^2 &= \mathbf{d}_F^2 - \mathbf{e}_i^2/4; \quad \text{con } i = 1, 2, 3 \\ \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j &= \mathbf{e}_k^2/4 = \mathbf{d}_F^2 - \mathbf{a}_K^2; \quad \text{con } i = 1, 2, 3 \text{ permutazioni cicliche} \end{aligned} \quad (3.12)$$

dove  $d_F^2 = (\mathbf{e}_1^2 + \mathbf{e}_2^2 + \mathbf{e}_3^2)/4 = (\mathbf{a}_1^2 + \mathbf{a}_2^2 + \mathbf{a}_3^2)/4$ . I parametri necessari sono le sole lunghezze dei lati, infatti gli angoli possono essere determinati conoscendo la lunghezza dei lati grazie alla formula (3.12). Ora dalla matrice  $\mathbf{A}$  e da  $\mathbf{t} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ , le coordinate di un vettore del reticolo  $\mathbf{t}$  rispetto alla base convenzionale sono:

$$\mathbf{t} = \mathbf{A}\mathbf{n} = ((n_2 + n_3)/2, (n_3 + n_1)/2, (n_1 + n_2)/2) \quad (3.13)$$

Dato che la somma delle tre coordinate deve essere un intero, o tutte e tre le coordinate sono degli interi o una è un intero e le altre due sono metà di numeri interi. Il secondo caso si ha nei parallelepipedi a facce centrate.

### 3.5 Il sistema cubico C ( $O_i$ )

Quando i vettori convenzionali del reticolo del sistema ortorombico  $O$  hanno la stessa lunghezza, il reticolo di Bravais diventa simmetrico con simmetria data dal gruppo puntuale  $O_i$ . In questo caso il sistema è detto cubico, ed esistono solo tre tipi di parallelepipedo: quello primitivo  $P_c$ , quello a facce centrate  $F_c$  e quello a corpo centrato cubico  $I_c$ . I vettori delle basi primitive dei tipi di reticolo  $P_c$ ,  $F_c$  e  $I_c$  sono scelti analogamente a quelli scelti nel sistema ortorombico  $O$ . In questo caso però c'è un solo parametro da specificare, cioè la lunghezza di un vettore della base primitiva, poiché la cella unitaria primitiva è rombica e gli angoli di tutte le coppie  $(\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j)$  per ogni

tipo di reticolo sono uguali e fissati:

$$P_c : \widehat{\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j} = 90^\circ;$$

$$F_c : \widehat{\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j} = 60^\circ; \text{ poichè } \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = \mathbf{a}_k^2/2 \text{ da (3.12)}$$

$$I_c : \widehat{\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j} = 109^\circ 28'; \text{ (angolo tetraedrico), e deriva da } \cos(\widehat{\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j}) = -\frac{1}{3} \text{ da (3.5)}$$

$$(3.14)$$

### 3.6 Il sistema monoclinico M ( $C_{2i}$ )

La base  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2]$  perpendicolare all'asse  $c_2$  (parallelo a  $\mathbf{e}_3$ ) può essere sempre scelta in modo tale da essere primitiva. Ora, applicando le relazioni  $Q_2/2 = E + 2z$  e  $P_2/2 = E - 2z$  all'equazione (2.13), otteniamo, rispettivamente:

$$\begin{aligned} \mathbf{t} + 2_z \mathbf{t} &= 2z \mathbf{e}_3 \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \\ \mathbf{t} - 2_z \mathbf{t} &= 2x \mathbf{e}_1 + 2y \mathbf{e}_2 \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

dove  $2z$  è un intero poiché  $\mathbf{e}_3$  è primitivo. Analogamente,  $2x$  e  $2y$  sono interi poiché la faccia  $[\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2]$  è primitiva. Di conseguenza i possibili punti del parallelepipedo di Bravais sono dati da

$$\mathbf{t} = (m_1/2, m_2/2, m_3/2) \quad (\text{mod } \mathbf{t}_c \in T^{(c)}) \quad (3.16)$$

dove  $m_i = 0$  o  $1$ , escludendo il caso in cui  $m_1 = m_2 = m_3 = 1$ . Visto che  $T/T^{(c)}$  deve soddisfare gli assiomi di gruppo, risulta che i possibili tipi di reticoli sono i seguenti:

- (i) il reticolo primitivo  $P_M$  in cui  $\mathbf{a}_i = \mathbf{e}_i$  per ogni  $i$  e  $\mathbf{a}_3 \perp [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]$ . I parametri necessari sono  $|\mathbf{a}_1|, |\mathbf{a}_2|, |\mathbf{a}_3|$  e  $\widehat{\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j}$ .
- (ii) il reticolo a base centrata  $A_M$  o  $B_M$ . La base primitiva per  $A_M$  è definita da:

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{a}_2 = (\mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/2, \quad \mathbf{a}_3 = (\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3)/2, \quad (3.17)$$

e poiché  $\mathbf{e}_3 \perp [\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2]$ , si ottiene:

$$\mathbf{a}_2^2 = \mathbf{a}_3^2 = (\mathbf{e}_2^2 + \mathbf{e}_3^2)/4, \quad \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3 = (\mathbf{e}_2^2 - \mathbf{e}_3^2)/4 \quad \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_3 = (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)/2 \quad (3.18)$$

per cui i parametri necessari sono  $|\mathbf{a}_1|$ ,  $|\mathbf{a}_2|$ ,  $\widehat{\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2}$  e  $\widehat{\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3}$ .

### 3.7 Il sistema triclinico T ( $C_i$ )

Il parallelepipedo è scelto in modo da essere primitivo, poiché non ci sono restrizioni sui parametri. Così tutti i sei parametri possibili sono richiesti per definire un reticolo appartenente a questo sistema.

# Capitolo 4

## I 32 gruppi puntuali cristallografici

Fino ad ora abbiamo parlato dei reticoli di Bravais, le loro simmetrie puntuali e i tipi di reticoli compatibili con le varie simmetrie. Ora parleremo dei gruppi cristallografici  $G$ , cioè l'insieme di operazioni puntuali che portano ogni direzione in una equivalente, i quali determinano i possibili tipi di reticoli  $L$  permessi per un cristallo con un dato gruppo cristallografico  $G$ . D'ora in avanti denoteremo con  $\{L;G\}$  un tipo di reticolo  $L$  compatibile con un gruppo cristallografico  $G$ . Come è stato detto un gruppo cristallografico  $G$  di un cristallo è un sottogruppo del sistema cristallino  $K$  che è il gruppo di simmetria del reticolo di Bravais  $T$  del cristallo. Così dai sottogruppi dei sette sistemi cristallini  $K$  elencati nel secondo capitolo, otteniamo le seguenti 32 classi di simmetria:

$$\begin{aligned} &C_1, C_i; C_2, C_s, C_{2i}; D_2, C_{2v}, D_{2i}; \\ &C_4, C_{2p}, C_{4i}, C_{4v}, D_{2p}, D_4, D_{4i}; C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3i}; \\ &C_6, C_{3p}, C_{6i}, C_{6v}, D_{3p}, D_6, D_{6i}; T, T_i, T_p, O, O_i; \end{aligned} \quad (4.1)$$

dove il  $D$  indica il gruppo diedrale,  $T$  il gruppo tetraedrico,  $O$  il gruppo ottaedrico e il pedice  $p$  indica la composizione tra l'operazione indicata dal gruppo e una rotazione di angolo  $\pi$  seguita da inversione, mentre per il pedice

$v$  la composizione si effettua con una rotazione di angolo  $\pi$  seguita da una riflessione rispetto al piano perpendicolare. Poiché un gruppo  $G$  può essere un sottogruppo di molti gruppi di simmetria  $K$ , associamo a un gruppo  $G$  il gruppo  $K$  con simmetria più bassa. Riportiamo nella tabella sottostante.

Sistema cristallino	Classi di simmetria	Assi di rotazione
Cubico	$T, T_i, T_p, O, O_i$	$2_x, 3_{xyz}$
Esagonale	$C_6, C_{3p}, C_{6i}, C_{6v}, D_{3p}, D_6, D_{6i}$	$6_z$
Romboedrico	$C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3i}$	$3_z$
Tetragonale	$C_4, C_{2p}, C_{4i}, C_{4v}, D_{2p}, D_4, D_{4i}$	$4_z$
Ortorombico	$D_2, C_{2v}, D_{2i}$	$2_z, 2_x$
Monoclinico	$C_2, C_s, C_{2i}$	$2_z$
Triclinico	$C_1, C_i;$	$1$

La tabella indica i tipi di reticoli  $L$  possibili per un cristallo appartenenti a un data classe di simmetria  $G$ . Notiamo che le classi  $G$  assegnate a un sistema cristallino  $K$  hanno in comune gli assi di rotazione, come riportato in tabella. Poiché gli assi di rotazione determinano i tipi di reticoli appartenenti ai vari sistemi cristallini, i tipi di reticoli compatibili con un gruppo  $G$  sono dati dai tipi di reticoli appartenenti a un sistema  $K$  a cui corrisponde un gruppo  $G$ . Per esempio ogni cristallo del sistema tetragonale ha un asse di rotazione  $c_4$  come asse principale. Quindi sfruttando i lemmi introdotti, abbiamo che la simmetria puntuale del reticolo di Bravais è  $D_{4i}$  e i tipi di reticoli possibili sono  $P_Q$  e  $I_Q$ . Osserviamo infine che la classe di simmetria  $G$  è un sottogruppo normale di  $K$ .

## 4.1 I 32 generatori minimi per i 230 gruppi spaziali

Per classificare i 230 gruppi spaziali, usiamo l'omomorfismo tra il gruppo spaziale  $\hat{G} = \{\{R|\mathbf{t}_R\}\}$  e la sua classe di simmetria  $G = \{R\}$  dato da

$\{R|\mathfrak{t}_R\} \rightarrow R$ . Il nucleo di questo omomorfismo è il sottogruppo normale  $T = \{\{E|\mathfrak{t}\}\}$  di  $\hat{G}$ , per cui si ha l'isomorfismo:

$$\hat{G}/T \simeq G \quad (4.2)$$

Quindi per trovare i 230 gruppi spaziali, ci basterà determinare i generatori di  $G$ . Descriviamo ora più approfonditamente l'isomorfismo. Sia  $[R, \mathbf{v}_R]$  il rappresentante di una classe di laterali di  $T$  in  $\hat{G}$  definita come:

$$[R, \mathbf{v}_R] = \{R, \mathbf{v}_R\} \pmod{\mathfrak{t} \in T}; \forall R \in G \quad (4.3)$$

L'insieme  $\{[R, \mathbf{v}_R]\}$  fornisce una rappresentazione di  $\hat{G}/T$  con la moltiplicazione data da:

$$[R_1, \mathbf{v}_1][R_2, \mathbf{v}_2] = [R_3, \mathbf{v}_3] \quad (4.4)$$

dove  $R_1 R_2 = R_3$ , e  $\mathbf{v}_1 + R_1 \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_3 \pmod{\mathfrak{t} \in T}$ . La traslazione  $\mathbf{v}_R$  è espressa dalle coordinate convenzionali  $(x_R, y_R, z_R)$  definite da

$$\mathbf{v}_R = x_R \mathbf{e}_1 + y_R \mathbf{e}_2 + z_R \mathbf{e}_3 = (x_R, y_R, z_R) \pmod{\mathfrak{t} \in T} \quad (4.5)$$

dove  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$  è la base convenzionale di un reticolo appartenente a  $\{L; G\}$ . Di solito i parametri  $x_R, y_R$  e  $z_R$  sono numeri razionali in accordo con la natura discreta dei gruppi spaziali. Per determinare tutti i gruppi spaziali di una classe  $G$ , forniremo una serie di considerazioni sui generatori di  $\hat{G}/T$  in rapporto a una classe  $[R, \mathbf{v}_R]$  con traslazione  $\mathbf{v}_R = (x_R, y_R, z_R)$  indeterminata. Queste porteranno a un sistema di equazioni lineari con incognite proprio  $x_R, y_R$  e  $z_R$ . La soluzione di questo sistema ci darà i generatori cercati. Alcune soluzioni, potrebbero essere equivalenti rispetto alla trasformazione  $\Lambda = [U|\mathbf{s}]$  introdotta nel primo capitolo. Escludendo queste soluzioni equivalenti, otterremo l'insieme dei generatori di un gruppo spaziale dell'insieme  $\{L; G\}$ . I generatori del gruppo quoziente  $\hat{G}/T$  così ottenuti forma l'*insieme minimale generale dei generatori* appartenenti al gruppo  $G$ .

## 4.2 Criterio di equivalenza per i gruppi spaziali

Come accennato all'inizio del capitolo può accadere che alcuni dei gruppi spaziali determinati con il metodo introdotto precedentemente siano equivalenti applicando una trasformazione reticolare  $\Lambda = [U|\mathbf{s}]$ . Se il sistema di coordinate è basato sui vettori del reticolo, allora la matrice di trasformazione  $U$  è una matrice unimodulare a elementi interi. Siano  $\{R_j, \mathbf{v}_j\}$  e  $\{R'_j, \mathbf{v}'_j\}$  una coppia di soluzioni ottenute dalla rappresentazione di  $\hat{G}/T$  per un dato  $\{L; G\}$ . Allora la coppia è equivalente se e solo se esiste una trasformazione  $\Lambda = [U|\mathbf{s}]$  tale che:

$$\Lambda^{-1}[R_j, \mathbf{v}_j]\Lambda = [R'_j, \mathbf{v}'_j] \quad (4.6)$$

oppure per quanto visto nel primo capitolo:

$$\begin{aligned} (e - R_j)\mathbf{s} &= \mathbf{v}_j - U\mathbf{v}'_j \quad (\text{mod } \mathfrak{t} \in T) \\ R'_j &= U^{-1}R_jU; \quad j = 1, 2, \dots, r \end{aligned} \quad (4.7)$$

dove l'insieme  $\{R_1, R_2, \dots, R_r\}$  è un generatore per  $G$ , e nel caso dei gruppi spaziali si ha  $r \leq 3$ . Poiché  $r \leq 3$  il sistema non è risolvibile dato che abbiamo tre incognite per  $U$  e tre per  $\mathbf{s}$ , e un numero di equazioni minore. La condizione su  $U$  non è quindi servita per la risoluzione del sistema. Ri-formuliamo quindi il problema nel seguente modo. Diciamo che la coppia è equivalente se e solo se l'insieme di  $r$  equazioni definite in (4.7) ha una soluzione  $\mathbf{s}$  per ogni matrice  $U$ , la quale definisce un automorfismo di  $G$  che lascia immutato il tipo di reticolo  $L$ . Come visto per l'equazione (1.13), se uno degli operatori  $R_j$  è una pura rotazione  $c_n$  o una riflessione  $m$ , allora esiste almeno un autovettore  $\psi_j$  con autovalore 1. La  $j$ -esima equazione di (4.7) ha una soluzione  $\mathbf{s}_j$  se e solo se il membro destro della prima equazione in (4.7) è perpendicolare a  $\psi_j$ . Nel secondo membro se  $R_j \neq c_n$  e  $m$ , la corrispondente equazione ha soluzione  $\mathbf{s}_j$  per ogni  $U$ . Le equazioni (4.7) hanno soluzione per  $U$  e  $T$  fissate, se tutte le  $\mathbf{s}_j$  esistono e sono indipendenti. Ora il problema è quello di trovare un insieme  $\{U\}$  di matrici compatibili, che lascia immutata la classe  $G$  e il reticolo  $L$ . L'insieme di matrici  $\{U\}$  permesse è un normalizzatore  $N(G)$  della classe  $G$  rispetto a  $GL(3, \mathbb{Z})$ . Così, conoscendo il



gruppo di simmetria di un sistema cristallino  $K$  che lascia invariato il gruppo di simmetria  $G$ , poiché  $G \triangleleft K$ , otteniamo i seguenti normalizzatori  $N(G) (\triangleright G)$  per l'insieme  $\{U\}$ :

$$\begin{aligned}
O_i &\triangleleft O, T_p, T_i, T, D_{2i}, D_2; \\
D_{6i} &\triangleleft D_6, D_{3p}, C_{6v}, C_{6i}, C_6, C_{3p}; \\
D_{3i} &\triangleleft D_3, C_{3v}, C_{3i}, C_3; \\
D_{4i} &\triangleleft D_4, D_{2p}, C_{4v}, C_{4i}, C_4, C_{2p}, C_{2v}; \\
M &\triangleleft C_{2i}, C_2, C_s, \\
TR &\triangleleft C_i, C_1;
\end{aligned} \tag{4.8}$$

dove, ricordiamo che  $N(G) = \{h \in K | k^{-1}Gk = G\}$ . Nel caso in cui ci siano enantiomorfismi, cioè simmetrie rispetto a un piano, i normalizzatori  $O_i$  e  $D_{ni}$  vanno sostituiti con i sottogruppi propri  $O$  e  $D_n$  con  $n > 2$ .  $M$  e  $TR$  verranno definiti successivamente. Vediamo un breve esempio come osservazione a (4.8). Consideriamo l'insieme  $O_i$  rispetto ai gruppi spaziali appartenenti a  $\{L; D_{2i}\}$ . I vettori delle basi convenzionali del sistema ortorombico sono ortogonali fra loro e differiscono per la lunghezza. Quando abbiamo discusso la trasformazione (4.6), i tre assi di rotazione di  $D_{2i}$  sono stati considerati equivalenti, poiché una permutazione dei vettori di base del sistema ortorombico non modifica il tipo di reticolo. Così, in questo caso, l'insieme  $\{U\}$  è descritto dall'insieme di rotazioni del gruppo puntuale  $O_i$ . Con analoghe osservazioni si trova che l'insieme  $\{U\}$  di trasformazioni, ha i seguenti generatori:

$$\begin{aligned}
\{e\} &: O_i, O, T_p, D_{6i}, D_6, C_{6v}, D_{3i}, D_3, C_{3v}, D_4, D_{4i}, C_{4v}, D_{2p}, \\
\{e, c'_2\} &: C_{6i}, C_6, C_{3p}, C_{3i}, C_4, C_{2p}, \\
\{e, 4_z\} &: T_i, T, C_{2v}, \\
\{e, (x, y), (x, z)\} &: D_{2i}, D_2, \\
M = \{e, (x, y), (x - y, y, z)\} &: C_{2i}, C_2, C_s, \\
TR = \{e, (x, y), (x, z), (x - y, y, z)\} &: C_i, C_1,
\end{aligned} \tag{4.9}$$

dove  $c_2 \perp c_n$ ,  $(x, y)$  indica la permutazione tra i due assi e  $(x - y, y, z)$  indica una trasformazione lineare espressa nei termini della notazione di Jones.

### 4.3 Notazioni

Introduciamo ora le seguenti notazioni, riprese dalla *Tabella Internazionale di Cristallografia*. Per i seguenti tipi di reticoli poniamo:  $P$  se è primitivo;  $A$ ,  $B$  o  $C$  se è a base centrata;  $F$  se è a facce centrate;  $I$  se è a corpo centrato e  $R$  se è romboedrico. Inoltre poniamo  $R^*$  se è esagonale bicentrato. Riportiamo ora le notazioni per le rappresentazioni di Jones:

(i) rispetto alle coordinate cartesiane:

$$\begin{aligned}
 2_x &= (x, \bar{y}, \bar{z}), & 2_y &= (\bar{x}, y, \bar{z}), & 2_z &= (\bar{x}, \bar{y}, z), \\
 2_{xy} &= (y, x, \bar{z}), & 2_{x\bar{y}} &= (\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}), \\
 3_{xyz} &= (z, x, y), & 3_{\bar{x}\bar{y}z} &= (y, z, x), \\
 4_z &= (\bar{y}, x, z), & \bar{1} &= (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}), & m_z &= \bar{2}_x \\
 m_{xy} &= \bar{2}_{xy}, & \bar{n} &= \bar{1}n
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

(ii) rispetto alle coordinate esagonali:

$$\begin{aligned}
 2_z &= (\bar{x}, \bar{y}, z), & 3_z &= (\bar{y}, x - y, z), & 6_z &= (x - y, x, z), \\
 u_0 &= (x - y, \bar{y}, \bar{z}), & u_1 &= (x, x - y, \bar{z}), \\
 \bar{1} &= (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}), & m_0 &= \bar{u}_0, & m_1 &= \bar{u}_1
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

dove  $u_v$  è una rotazione nel piano  $x, y$  rispetto a un asse che forma un angolo pari a  $v\pi/6$  rispetto all'asse  $x$ .

(iii) per le coordinate romboedriche:

$$3_{xyz} = (z, x, y), \quad u_{z\bar{x}} = (\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}), \quad \bar{1} = (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}), \tag{4.12}$$

dove il sistema di coordinate è preso in modo che  $3_{xyz}$  e  $u_{z\bar{x}}$  corrispondono a  $3_z$  e  $u_0$  nelle coordinate esagonali per il reticolo  $R^*$ .

e in generale  $\bar{x} = -x$ .

## 4.4 Relazioni delle classi di simmetria

**Definizione 4.1.** Sia  $P = \{\boldsymbol{\theta}_i\} \subseteq SO(3, \mathbb{R})$  un gruppo puntuale e  $P' = \{\pm S(\boldsymbol{\theta}_i)\}$  l'insieme corrispondente di ordine  $|P'| = 2|P|$  in  $SU(2)$ .  $P'$  è un gruppo omomorfo a  $P$  ed è detto *gruppo doppio* di  $P$ .

**Definizione 4.2.** Si definisce trasformazione spinoriale la trasformazione data da un elemento  $S(\boldsymbol{\theta})$  appartenente a  $SU(2)$ .

Mostriamo la rappresentazione doppia dei gruppi spaziali. Per fare ciò, innanzitutto consideriamo la parte rotazionale  $R$  di un elemento  $\{R|\mathbf{t}_R\}$  di un gruppo spaziale  $\hat{G}$  come prodotto diretto:

$$R \rightarrow R(\boldsymbol{\theta}) \times S(\boldsymbol{\theta}) \in G \times \hat{G} \quad (4.13)$$

dove  $R(\boldsymbol{\theta})$  è una rotazione nel gruppo puntuale  $G$  e  $S(\boldsymbol{\theta}) = e^{-i\boldsymbol{\theta} \cdot \boldsymbol{\sigma}/2}$  è la trasformazione spinoriale data dallo spinore  $e^{-i\boldsymbol{\theta} \cdot \boldsymbol{\sigma}/2}$ , entrambi rispetto a un appropriato vettore  $\boldsymbol{\theta}$ . Dato che solo  $R(\boldsymbol{\theta})$  agisce sulla parte traslazionale  $\mathbf{t}_R$ , la generalizzazione ai gruppi spaziali doppi non richiede elementi aggiuntivi rispetto alla discussione sui gruppi spaziali ordinari. Poiché esiste una corrispondenza biunivoca tra un gruppo spaziale e il suo insieme di rappresentazione proiettivo, useremo la stessa notazione  $\hat{G} = \{\{R|\mathbf{t}_R\}\}$  per entrambi. Un gruppo puntuale è isomorfo sia a un gruppo puntuale proprio che a un gruppo di rotazioni composto con l'inversione  $P_i = P \times C_i$  dove  $C_i$  è il gruppo di inversione.  $P$  può essere rappresentato come:

$$A^n = B^m = (AB)^l = E', \quad \text{con } E'^2 = E; \quad (4.14)$$

dove  $A$  e  $B$  sono i generatori,  $E'$  è una rotazione di  $\pi$  e  $E$  è l'identità. L'insieme di interi  $\{n, m, l\}$  vale  $\{n, 0, 0\}$  nel caso del gruppo ciclico  $C_n$ ,  $\{n, 2, 2\}$  per  $D_n$ ,  $\{3, 3, 2\}$  per  $T$ , e  $\{4, 3, 2\}$  per  $O$ . La presentazione del gruppo  $P_i$  è data;

$$X \in P; \quad I^2 = [X, I] = E, \quad (4.15)$$

dove  $[X, I] = XIX^{-1}I^{-1}$  è il commutatore di due elementi  $X, I$  del gruppo. Quindi ricordando l'isomorfismo  $\hat{G}/T \simeq G$  la presentazione del gruppo  $\hat{G}/T$

è quella espressa in (4.15). In questo caso un operatore è dato da  $(R|\mathbf{v}_R)$  per  $\hat{G}/T$  invece che da  $R$  come avviene per  $G$ . In particolare  $E'$  e  $E$  per  $\hat{G}/T$  sono:

$$E' = (e'|0) \quad E = (e|0)$$

dove  $e'$  ed  $e$  sono, rispettivamente, la rotazione di  $2\pi$  e l'identità per  $G$ . La traslazione inversa di  $\hat{G}/T$  è espressa da  $I = (\bar{1}|\mathbf{v}_i)$  dove  $\bar{1}$  è un'inversione.

## Capitolo 5

# Il gruppo spaziale del sistema romboedrico

Mostriamo ora come esempio, il calcolo dei gruppi spaziali nel caso del sistema romboedrico. Useremo il sistema di coordinate esagonali per il reticolo primitivo esagonale  $P$  e il reticolo esagonale bicentrato  $R^*$ , e il sistema di coordinate romboedrico nel caso in cui il reticolo è romboedrico definito come in (3.8). Le classi di simmetria sono quelle viste nella tabella del capitolo 4.

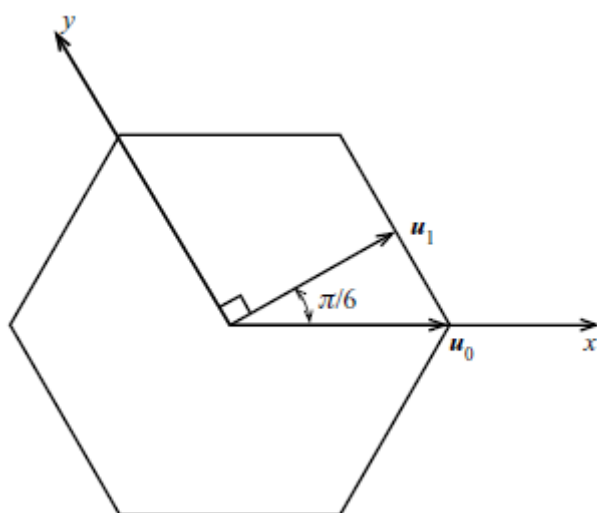


Figura 5.1:  
Generatori  $u_0$   
e  $u_1$  per le classi  
 $C_3$ ,  $C_{3v}$  e  $D_{3i}$

## 5.1 La classe $C_3$

Per questa classe si ha  $A^3 = E'$ . Per cui:

(i) Per il reticolo  $P$ :

$$A = (3_z|0, 0, c); \quad \text{con } c = 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \quad (5.1)$$

(ii) Per il reticolo  $R$ :

$$A = (3_{xyz}|0); \quad (5.2)$$

che riscritto in termini di  $R^*$  diviene:

$$A = (3_z|0); \quad (5.3)$$

## 5.2 La classe $C_{3i}$

Per questa classe si ha  $A^3 = E'$  e  $I^2 = [A, I] = E$ , per cui:

(i) Per il reticolo  $P$ , la classe è generata da  $\bar{3}_z$ . Per cui  $B = (\bar{3}_z|0)$ , da cui si ha:

$$A = E'B^4 = (3_z|0), \quad I = E'B^3 = (\bar{1}|0); \quad (5.4)$$

(ii) Per il reticolo  $R$  si ottiene un solo gruppo spaziale caratterizzato da:

$$A = (3_{xyz}|0), \quad I = (\bar{1}|0); \quad (5.5)$$

che per il reticolo  $R^*$  può essere riscritto come:

$$A = (3_z|0), \quad I = (\bar{1}|0); \quad (5.6)$$

## 5.3 La classe $D_3$

Per questa classe si ha  $A^3 = B^2 = (AB)^2 = E'$ , per cui:

- (i) Per il reticolo  $P$ , esistono due modi di costruire il generatore  $B$ , corrispondenti ai due insiemi equivalenti di assi binari appartenenti al reticolo esagonale  $P \in D_{6i}$ . Fissiamo

$$A = (3_z|0, 0, c), \quad B_v = (u_v|a, b, 0), \quad \text{per } v = 0, 1; \quad (5.7)$$

dove  $u_0 \parallel x$  e  $u_1 \perp y$  con gli assi  $x$  e  $y$  che formano un sistema di coordinate esagonali (come mostrato in figura). In questo caso  $u_1 = c_6 u_0$  in modo che o  $u_1$  o  $u_0$  appartengano a  $D_3$ . Non è possibile che entrambi appartengano a  $D_3$  poiché  $c_6$  non è contenuto in  $D_3$  stesso. Nel caso in cui  $v = 0$ , si ha  $AB_0$ :

$$A^3 = (e'|, 0, 0, c), \quad B_0^2 = (e'|2a - b, 0, 0); (AB_0)^3 = (e'|a - 2b, a - 2b, 0); \quad (5.8)$$

da cui segue:

$$b = 2a, \quad c, a = 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \quad (5.9)$$

dove, per ogni  $c$ , abbiamo  $a = 0$  poiché  $(u_0|0, 0, 0)$  e  $(u_0|a, 2a, 0)$  sono equivalenti grazie alla trasformazione  $[e| - a, a, 0]$ , che lascia  $(3_z|0, 0, c)$  immutato. Quindi per  $AB_0$  abbiamo ottenuto l'insieme dei tre parametri:

$$a = b = 0, \quad c = 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3} \quad (5.10)$$

Nel caso in cui  $v = 1$ , abbiamo:

$$B_1^2 = (e'|2a, a, 0), \quad (AB_1)^2 = (e'|a - b, 2a - 2b, 0); \quad (5.11)$$

che è la stessa condizione data nel caso di  $v = 0$ . Abbiamo quindi sei gruppi spaziali differenti appartenenti al reticolo  $P$ , dati da:

$$(3_z|0, 0, c), (u_v|0); \quad v = 0, 1; \quad c = 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}; \quad (5.12)$$

- (ii) Per il reticolo  $R$ , poiché il reticolo di Bravais non ha simmetria  $c_6$ , consideriamo come generatore solo un tipo di asse di rotazione binario, oltre all'asse che ha simmetria di rotazione  $c_3$ . Fissiamo quindi:

$$A = (3_{xyz}|0), \quad B = (u_0|a, b, c) \quad (5.13)$$

da cui otteniamo:

$$B^2 = (e'|a - c, 0, c - a), \quad (AB)^2 = (e'|0, a - b, b - a) \quad (5.14)$$

da cui otteniamo  $a = b = c$ . che può essere riscritta nella forma:

$$(3_{xyz}|0), (u_0|0) \quad (5.15)$$

che nel caso del reticolo  $R^*$  diventa:

$$(3_z|0), (u_0|0) \quad (5.16)$$

## 5.4 La classe $C_3v$

Per questa classe si ha  $A^3 = B^2 = (AB)^2 = E'$ , per cui si ha:

- (i) Per il reticolo  $P$ , consideriamo al posto della rotazione binaria  $u_v$  di  $D_3$  la riflessione  $m_v = \bar{u}_v$  in modo di ottenere la classe  $C_3v$ . Da questa considerazione, poniamo:

$$A = (3_z|0, 0, c), \quad B_v = (m_v|a', b', c'), \quad \text{conv} = 0, 1; \quad (5.17)$$

Quindi, nel caso di  $v = 0$  abbiamo:

$$A^3 = (e'|0, 0, 3c), B_0^2 = (e'|b', 2b', 2c'), (AB_0)^2 = (e'| - a', a', 2c + 2c') \quad (5.18)$$

che porta ll'insieme dei due diversi parametri

$$c = a' = b' = 0, \quad c' = 0, \frac{1}{2} \quad (5.19)$$

mentre per  $v = 1$ , abbiamo:

$$B_1^2 = (e'|0, 2b' - a', 2c'), \quad (AB_1)^2 = (e'| - a' - b', 0, 2c + 2c') \quad (5.20)$$

da cui otteniamo:

$$-a' = b' = 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \quad c = 0, \quad c' = 0, \frac{1}{2}; \quad (5.21)$$



e poiché in modo simile a quanto visto prima abbiamo l'equivalenza tra l'insieme  $(m_1 | -b', b', c')$  e  $(m_1 | 0, 0, c')$  abbiamo quattro diverse soluzioni:

$$(3_z | 0), (m_v | 0, 0, c'); \quad v = 0, 1; \quad c' = 0, \frac{1}{2} \quad (5.22)$$

(ii) Per il reticolo  $R$  siano:

$$A = (3_{xyz} | 0), \quad B = (m_0 | a, b, c) \quad (5.23)$$

per cui da:

$$B^2 = (e' | a + c, 2b, a + c), \quad (AB)^2 = (e' | 2c, a + b, a + b) \quad (5.24)$$

otteniamo l'insieme di parametri:

$$a = b = c = 0, \frac{1}{2} \quad (5.25)$$

che definiscono due soluzioni indipendenti. Per il reticolo  $R^*$  si ha:

$$A = (3_z | 0), (m_0 | 0, 0, c); \quad c = 0, \frac{1}{2}; \quad (5.26)$$

## 5.5 La classe $D_{3i}$

In questo caso si ha  $A, B \in D_3$ ,  $I^2 = [A, I] = [B, I] = E$ , per cui:

(i) Per il reticolo  $P$ , abbiamo:

$$A = (3_z | 0, 0, c), \quad B_v = (u_v | 0), \quad v = 0, 1; \quad I = (\bar{1} | 0, 0, \gamma) \quad (5.27)$$

dove i valori permessi dei parametri  $c$  e  $\gamma$  sono  $c = 0$  e  $\gamma = 0, \frac{1}{2}$ . Da ciò otteniamo due soluzioni indipendenti:

$$(3_z | 0), (u_v | 0), (\bar{1} | 0, 0, \gamma), \quad \text{con } v = 0, 1; \quad \gamma = 0, \frac{1}{2} \quad (5.28)$$

(ii) Per il reticolo  $R$ , poniamo:

$$A = (3_{xyz} | 0), \quad B = (u_0 | 0), \quad I = (\bar{1} | \alpha, \alpha, \alpha) \quad (5.29)$$

da cui si ottengono due soluzioni indipendenti per  $\alpha = 0, \frac{1}{2}$ . Mentre le soluzioni per il reticolo  $R^*$  sono:

$$(3_z|0), (u_0|0), (\bar{1}|0, 0, \alpha) \quad \alpha = 0, \frac{1}{2} \quad (5.30)$$

In questo modo abbiamo classificato tutti i gruppi spaziali del sistema romboedrico. Con analoghi procedimenti, partendo dai generatori di ogni sistema cristallino si riescono a classificare tutti i 230 gruppi spaziali.



# Elenco delle figure

1.1	Spostamento delle coordinate dell'origine di un vettore $\mathbf{s}$ . . . .	4
1.2	Rototraslazione e glissoriflessione . . . . .	6
1.3	Soluzione grafica del punto fisso del piano di rotazione . . . .	7
2.1	Reticolo di Bravais per un cristallo due-dimensionale . . . . .	10
2.2	Base primitiva formata dai vettori $\mathbf{e}_1$ e $\mathbf{e}_2$ . . . . .	17
2.3	Piano di riflessione perpendicolare alla diagonale $\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2$ . . .	18
3.1	Parallelepipedo di Bravais esagonale . . . . .	21
3.2	Parallelepipedo di Bravais a corpo centrato . . . . .	23
3.3	Reticolo romboedrico R . . . . .	24
3.4	Parallelepipedo a facce centrate $\in D_{2i}$ . . . . .	26
5.1	Generatori $u_0$ e $u_1$ per le classi $C_3$ , $C_{3v}$ e $D_{3i}$ . . . . .	38

# Bibliografia

- [1] S.K. Kim, *Group theoretical methods and application to molecules and crystals*, Cambridge University Press, 1999
- [2] A. Vistoli, *Note di Algebra*, Bologna, 1994
- [3] E. Sernesi, *Geometria 1*, Torino, Bollati Boringhieri, 1990
- [4] E. Cartan, *The theory of spinors*, New York, Dover Publication, 1981