

Diffrazione, Simmetria e Cristalli

Laurea Magistrale in Biotecnologie Mediche
CV Nanobiotecnologie

A.A. 2022-23

Diffrazione come metodo per la determinazione dell'architettura molecolare

Perché la diffrazione? Perché i cristalli?

Come è organizzata la materia in un cristallo?

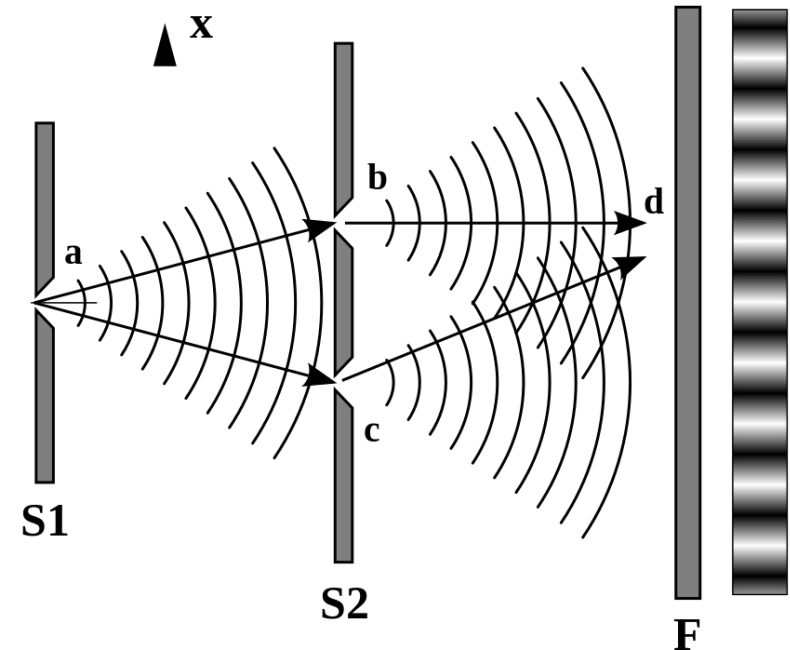
Come avviene la diffrazione dei raggi-X in un cristallo?

Perché la diffrazione di raggi-X? Perché i cristalli?

Interferenza di onde (Esperimento di Young)

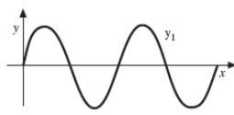
Una fenditura può essere sorgente di onde sferiche.

Se la distanza d tra le due sorgenti (b e c) è dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda λ , il fronte d'onda generato dalla prima sorgente, incidendo su due fenditure, può generare due onde sferiche, tra loro coerenti, che danno luogo al fenomeno dell'**interferenza**

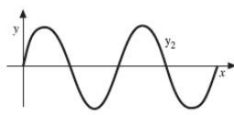


Interferenza tra onde:

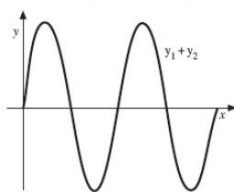
1 onda



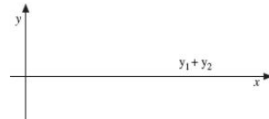
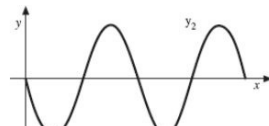
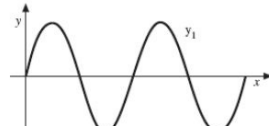
2 onda



somma



Interferenza costruttiva

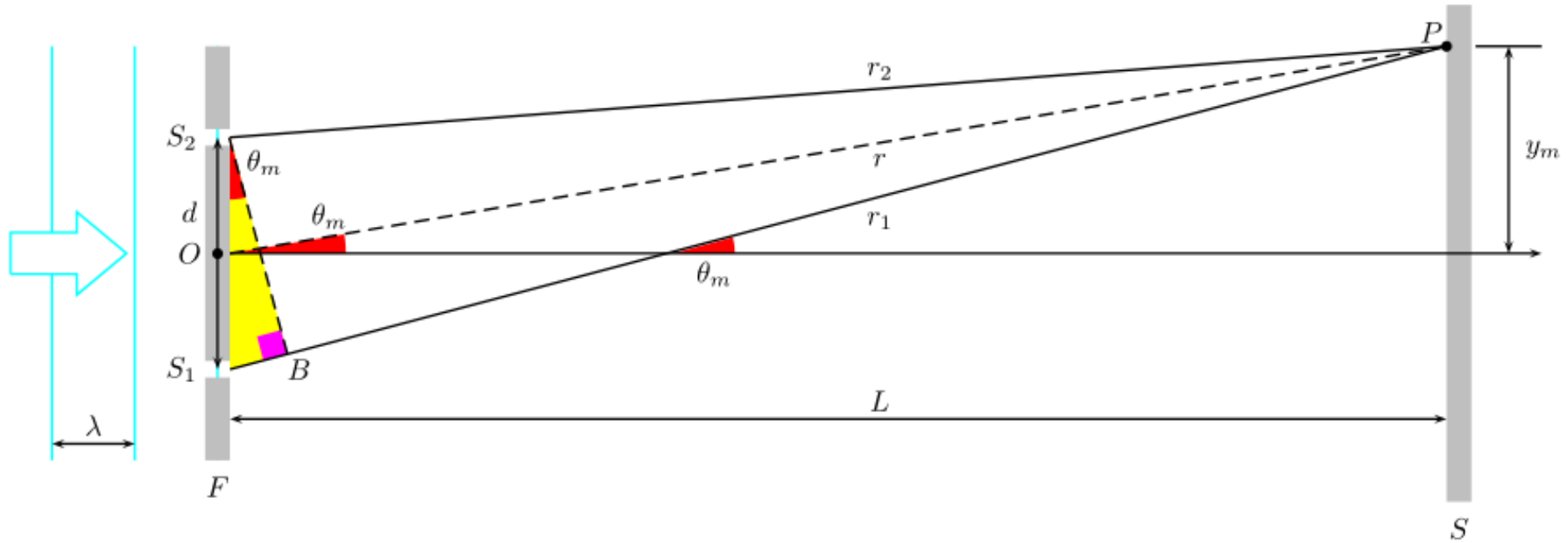


Interferenza distruttiva

Il fenomeno dell'interferenza causa la formazione di zone luminose (interferenza costruttiva) e scure (interferenza distruttiva) in relazione all'angolo di osservazione.

E' la conseguenza della somma di due onde tra loro coerenti

Lunghezza d'onda e distanza tra le sorgenti



$$\lambda = \frac{d * \Delta y}{L}$$

Raggi-X e reticolo cristallino

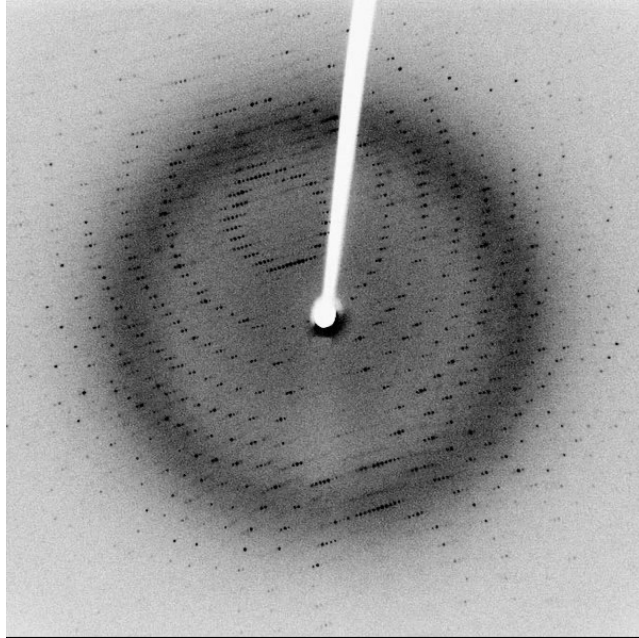
Se vogliamo osservare il fenomeno della diffrazione da parte dei raggi-X, che hanno lunghezza d'onda dell'ordine di 1 Å, abbiamo bisogno di un **reticolo di diffrazione** con 'fenditure' (sorgenti di onde secondarie) con questa spaziatura, **come sono i cristalli**.

Se vogliamo avere informazioni sulle distanze tra due sorgenti di onde secondarie (atomi) presenti in un cristallo, la diffrazione di raggi-X è un fenomeno fisico utilizzabile in tal senso

$$\lambda = \frac{d * \Delta y}{L}$$

Anche la diffrazione di elettroni o neutroni forniscono informazioni sulla struttura dei cristalli a livello atomico

Diffrazione, Cristalli e Simmetria



- In un cristallo i 'diffusori' sono atomi
- La diffrazione dei raggi avverrà in modo diverso per cristalli diversi
- **Per poter interpretare la diffrazione dei raggi-X in funzione della posizione degli atomi in un cristallo, dobbiamo conoscere le leggi con cui la materia si organizza in un cristallo**

Stato Cristallino

Cristallografia e Cristalli

Le tecniche cristallografiche per la determinazione strutturale, indipendentemente dalla natura della radiazione utilizzata (raggi-X, neutroni o elettroni) sono applicabili a qualsiasi tipo di **solido cristallino**.

Lo stato cristallino è uno degli stati della materia.

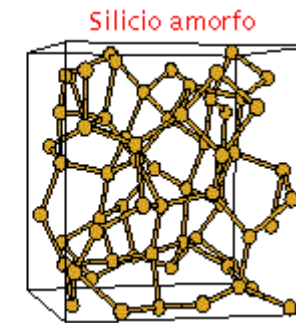
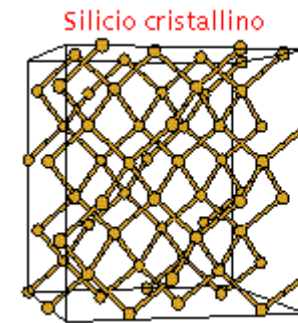
La materia 'solida' esiste sia allo **stato cristallino** (ordinata) che in quello non-cristallino (**amorfo**)



SiO₂ (silice) cristallina [quarzo]



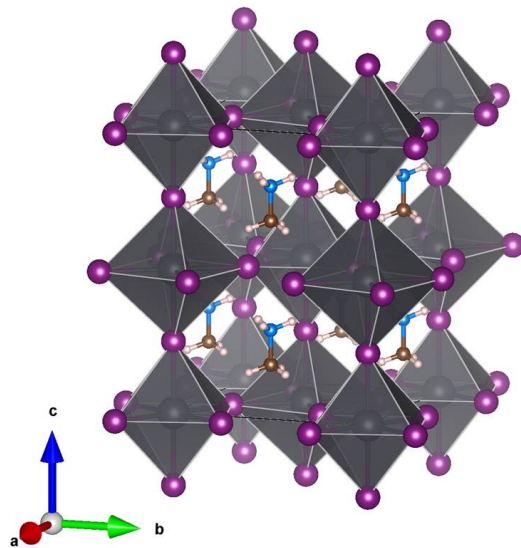
SiO₂ amorfa (opale)



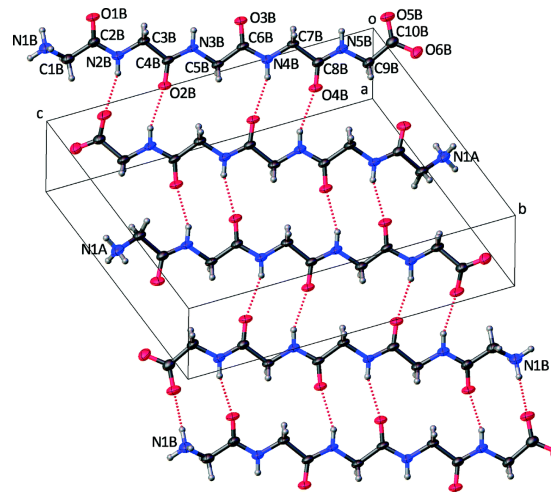
Cristalli e Simmetria

In un solido cristallino (cristallo), qualunque sia la sua natura: inorganico, organico o proteico, la materia deve soddisfare delle molto precise. La materia si dispone in modo omogeneo e periodico.

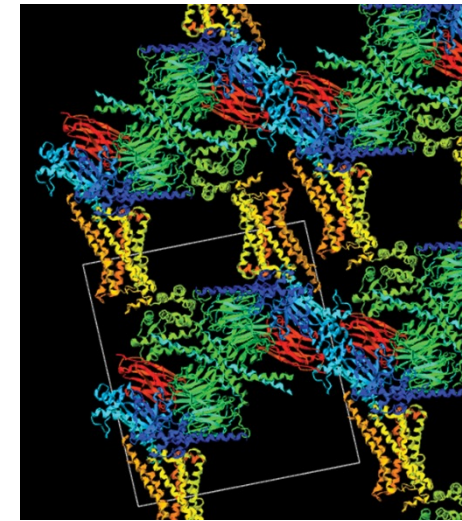
In un cristallo, gli atomi, ioni o molecole, chimicamente ben definiti, si dispongono secondo simmetrie ben precise.



Perovskite



(Gly)₅

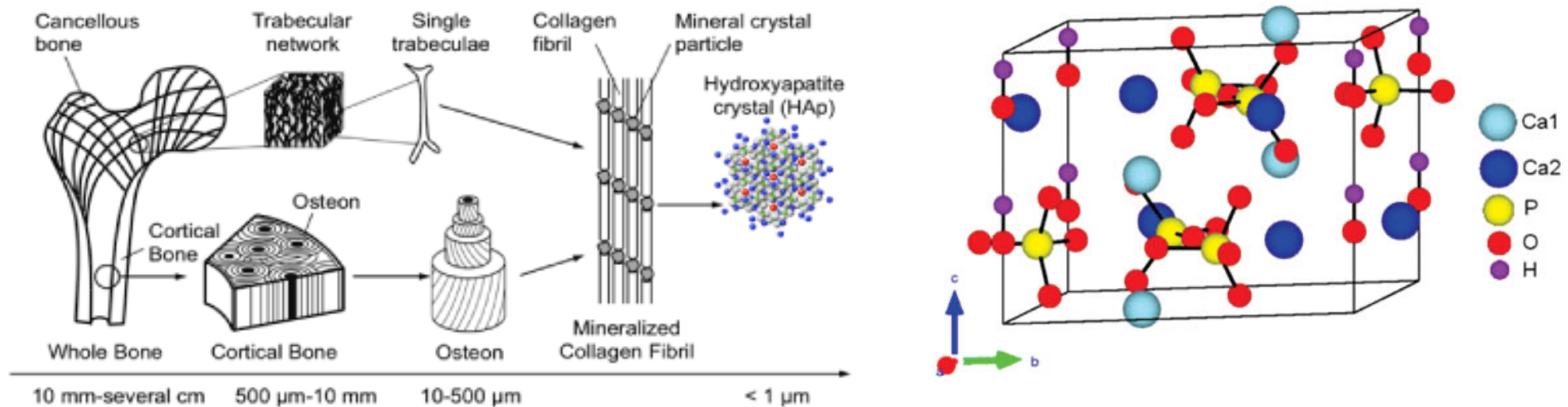


G-protein Adrenergic receptor complex

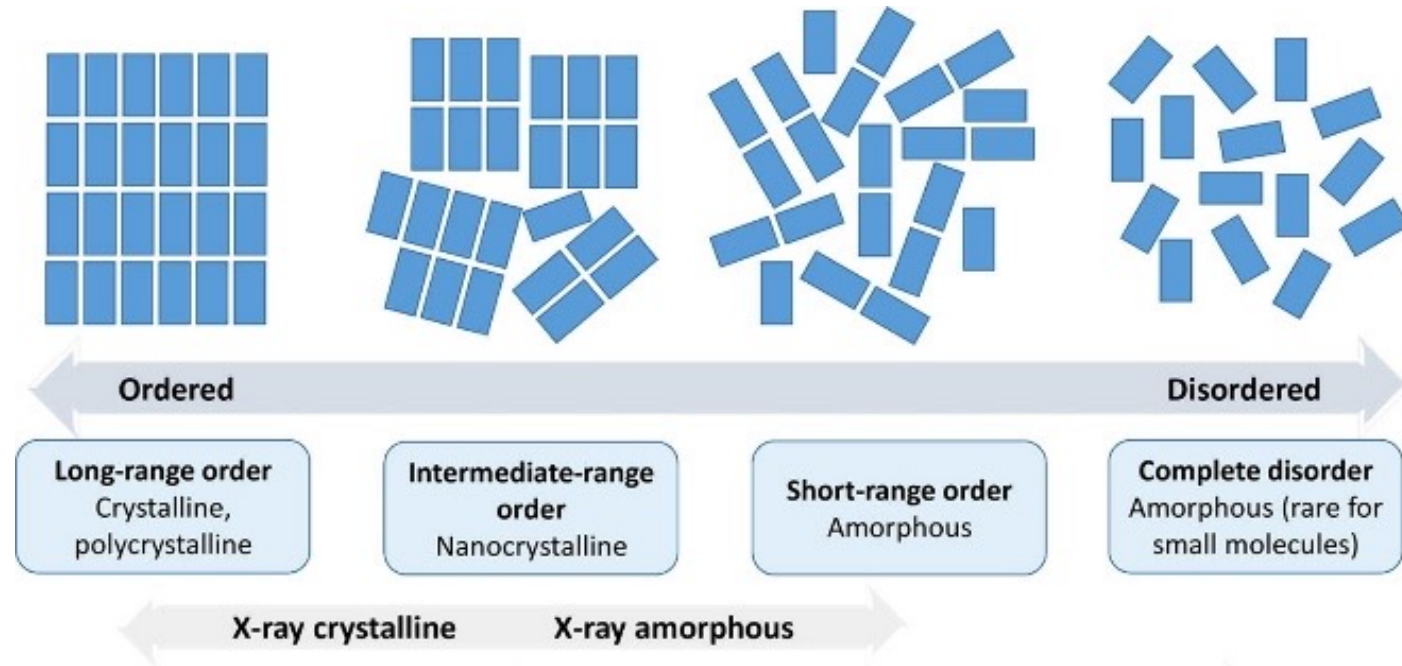
Solidi cristallini e materia organica

Per quanto collegati alla materia inanimata, solidi cristallini sono presenti anche negli esseri viventi

L'idrossiapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ variamente sostituita è un componente essenziale del tessuto osseo



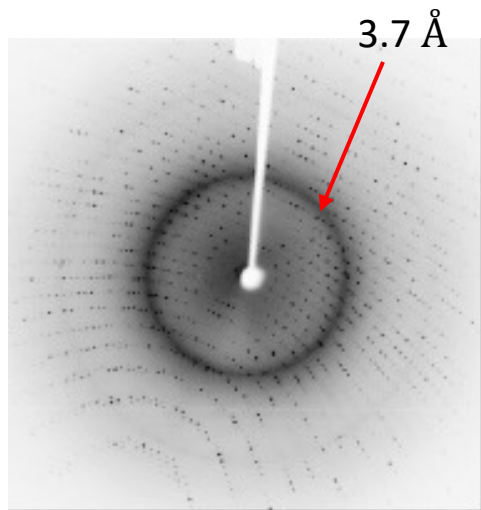
Struttura ordinate



Cristalli e ordine

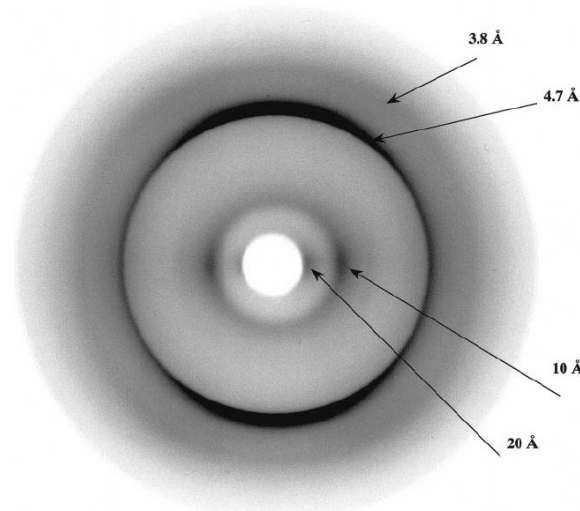
Una struttura cristallina è caratterizzato da un **ordine a 'lungo raggio'** in tre dimensioni.

Strutture come le fibrille sono caratterizzate in genere da un **ordine a 'corto raggio'** e spesso lungo una sola dimensione. Questo diverso ordinamento della materia è riscontrabile nei pattern di diffrazione.

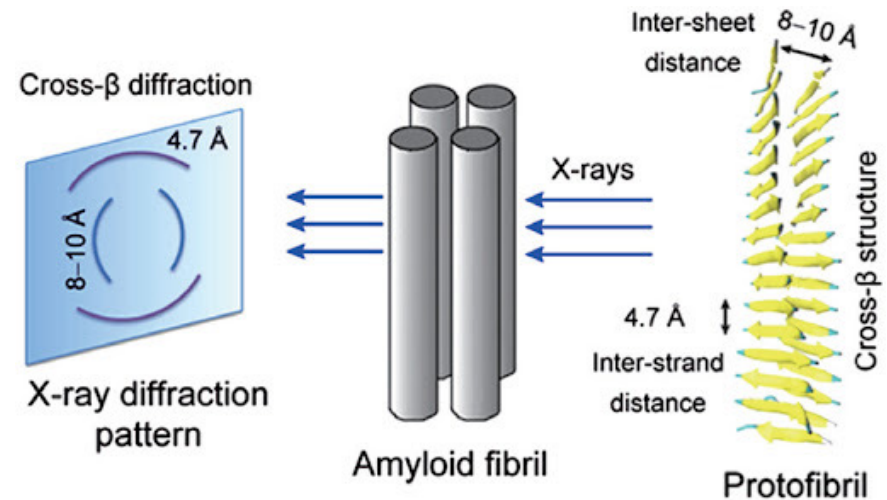


Forma cristallina

Lisozima

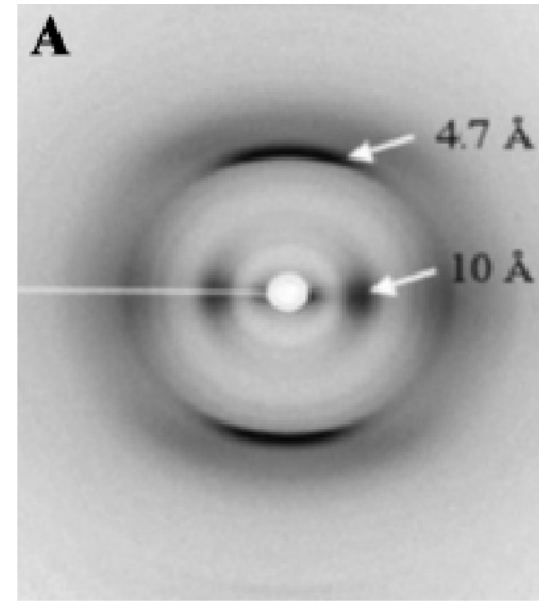
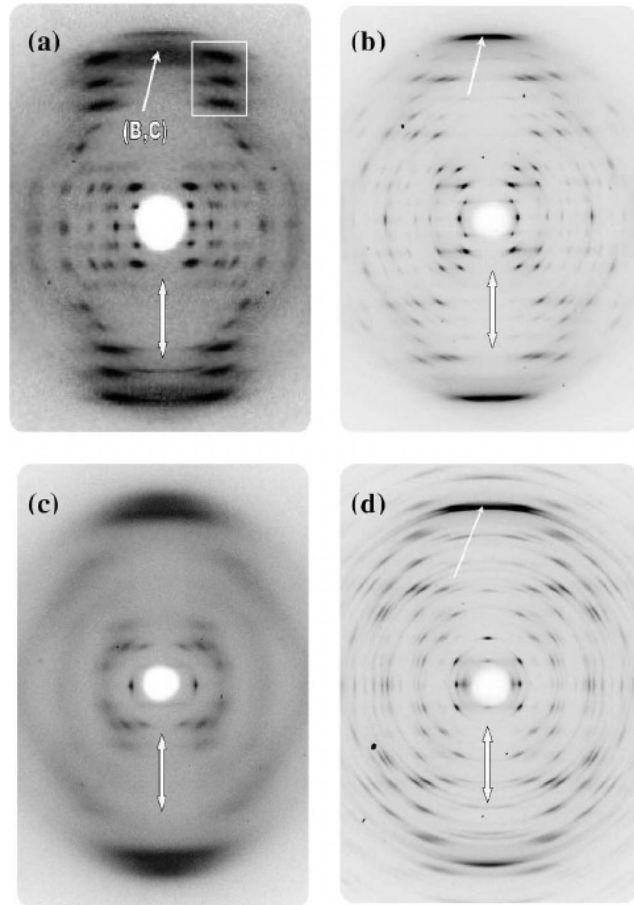


Forma Fibrillare

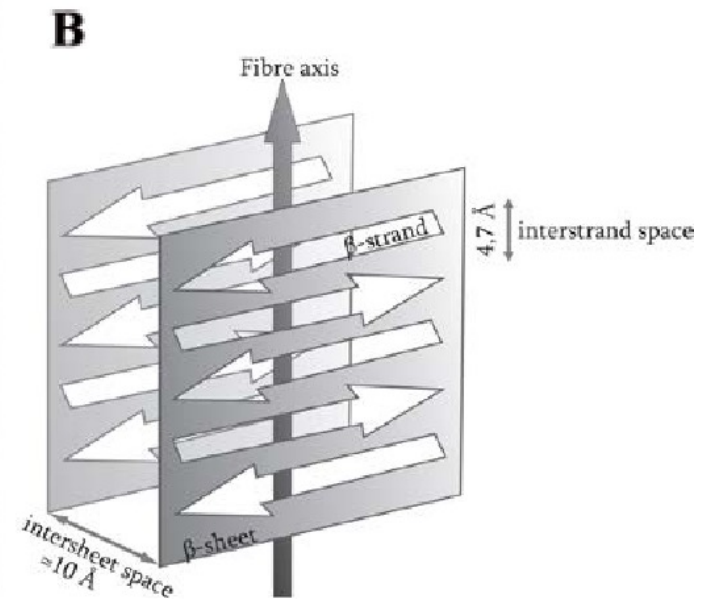


Ordine nelle fibre e diffrazione

DNA



Aβ



Simmetria e simmetria Molecolare

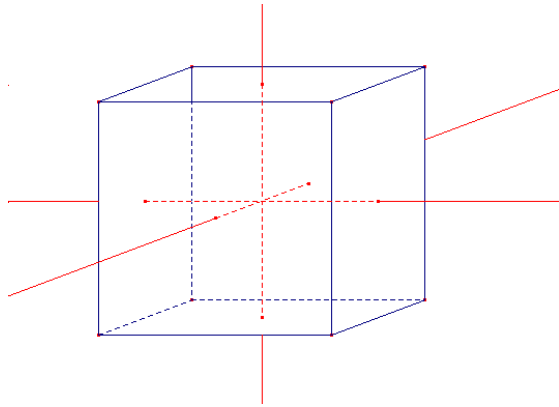
Diffrazione e simmetria

- Tra le proprietà di un cristallo vi è quella di comportarsi da reticolo di diffrazione per i raggi-X
- La capacità di un solido cristallino di diffrangere i raggi X è legata alla disposizione ordinata e periodica degli atomi, all'interno del cristallo
- In un cristallo, gli atomi sono organizzati secondo leggi rigorose che ne definiscono la posizione (coordinate) nel cristallo stesso. **Queste leggi sono definite dalla simmetria del cristallo**

La comprensione del fenomeno della diffrazione in un cristallo richiede una comprensione della simmetria cristallina

Simmetria

Un *sistema* è dotato di *simmetria*, se è applicando una certa *operazione* al sistema dato, le sue proprietà non cambiano, ovvero se lo stato finale del sistema, a cui è stata applicata l'operazione (di simmetria), è del tutto indistinguibile dallo stato iniziale del sistema, precedente l'applicazione dell'operazione stessa.



Se al cubo applichiamo una rotazione di 90° intorno all'asse normale ad una qualsiasi delle sue superfici e passante per il suo centro geometrico, otteniamo un figura geometrica indistinguibile dall'originale

Il concetto di simmetria è assolutamente, utilizzabile sia per sistemi *geometrici* che per *funzioni matematiche*.

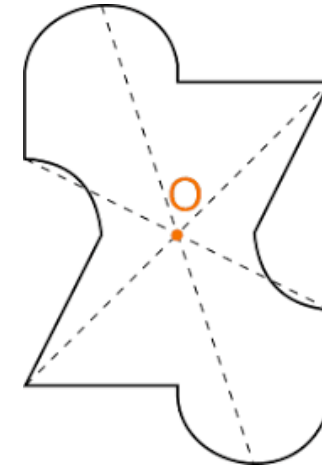
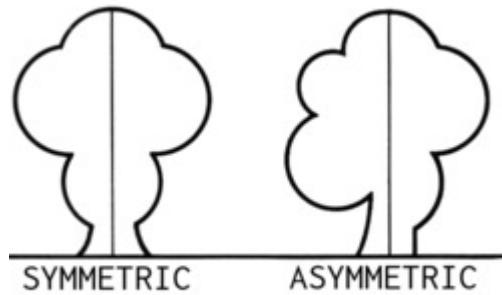
Per esempio una funzione *pari* per cui vale

$$f(x) = f(-x)$$

E' simmetrica rispetto all'asse delle ordinate, come la funzione $\cos(x)$

Simmetria nello spazio

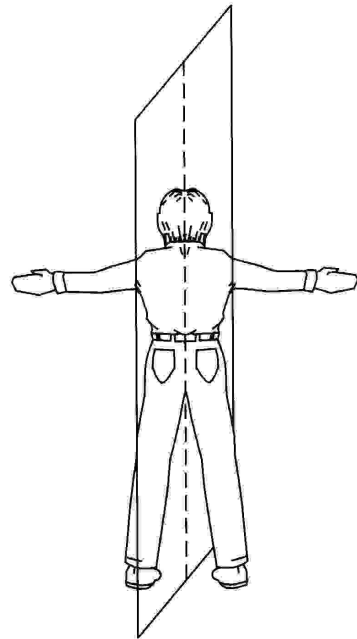
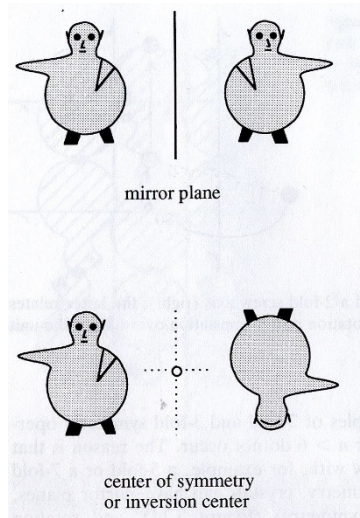
Ci occuperemo esclusivamente della simmetria come concetto geometrico



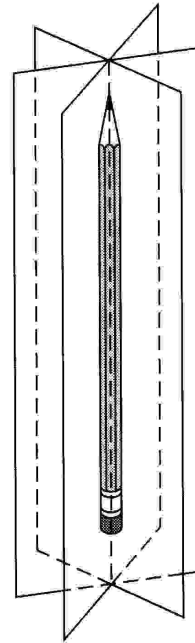
Un oggetto sarà dotato di simmetria se esiste un'operazione geometrica (movimento) che se applicata, rende l'oggetto indistinguibile da come era l'oggetto prima dell'applicazione dell'operazione.

Operazioni e operatori di simmetria

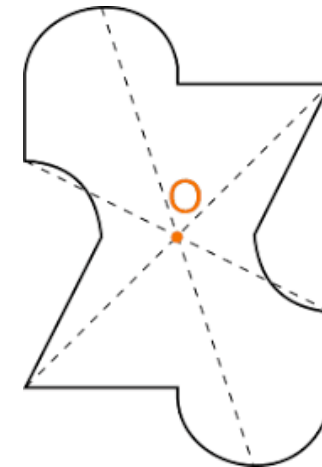
Le operazioni di simmetria, sono sempre riferite ad un **operatore di simmetria** (o **elemento di simmetria**). Se consideriamo uno spazio geometrico tridimensionale, gli operatori possibili sono: **assi di simmetria**, **piani di simmetria** e **centro di simmetria** o loro combinazioni.



Piano di simmetria



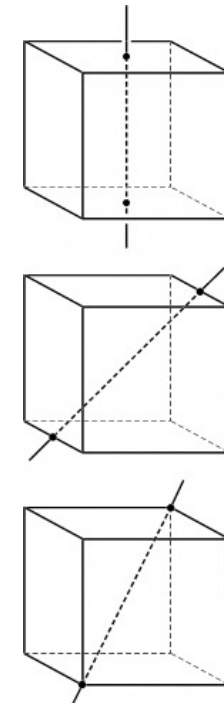
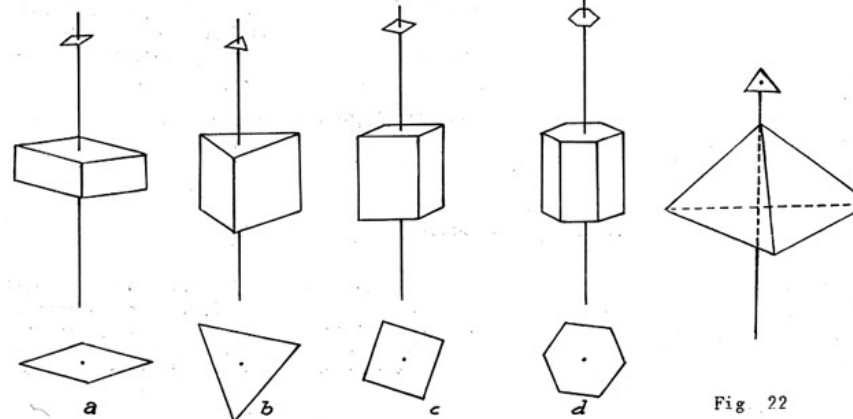
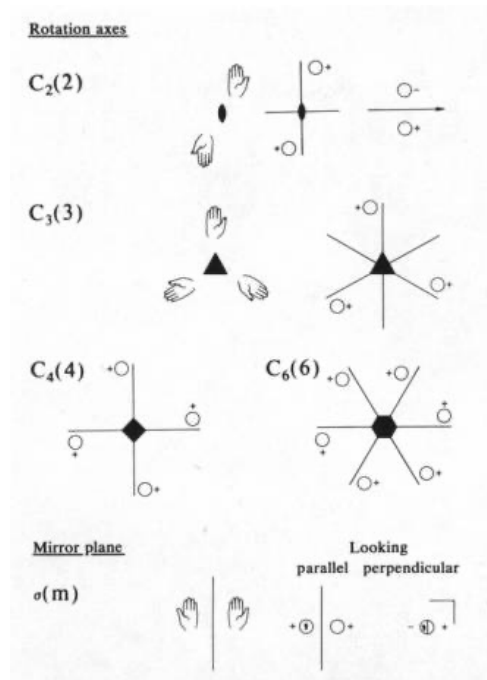
Asse di simmetria



Centro di simmetria

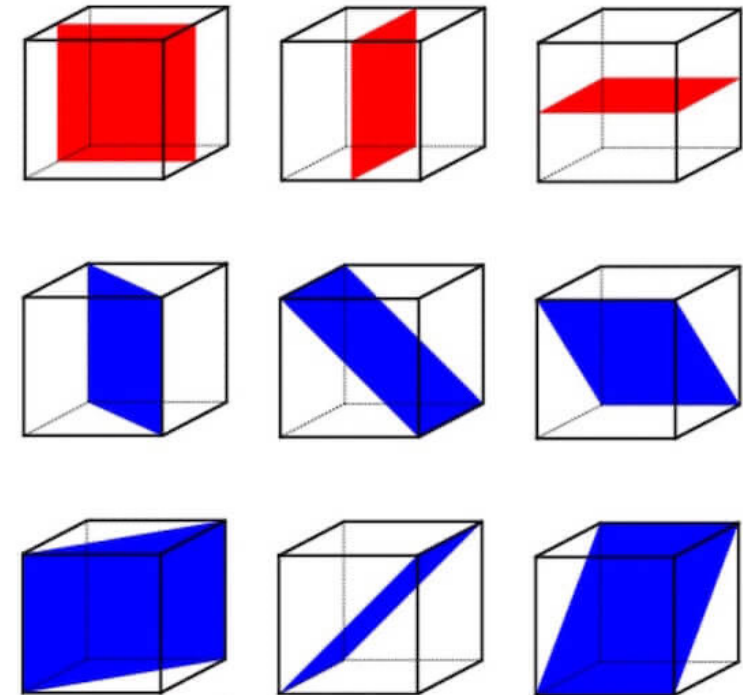
Assi di simmetria

Un asse è detto **asse di simmetria**, se in seguito a **rotazioni di $360^\circ/n$ intorno all'asse**, l'oggetto geometrico è indistinguibile dallo stato iniziale.



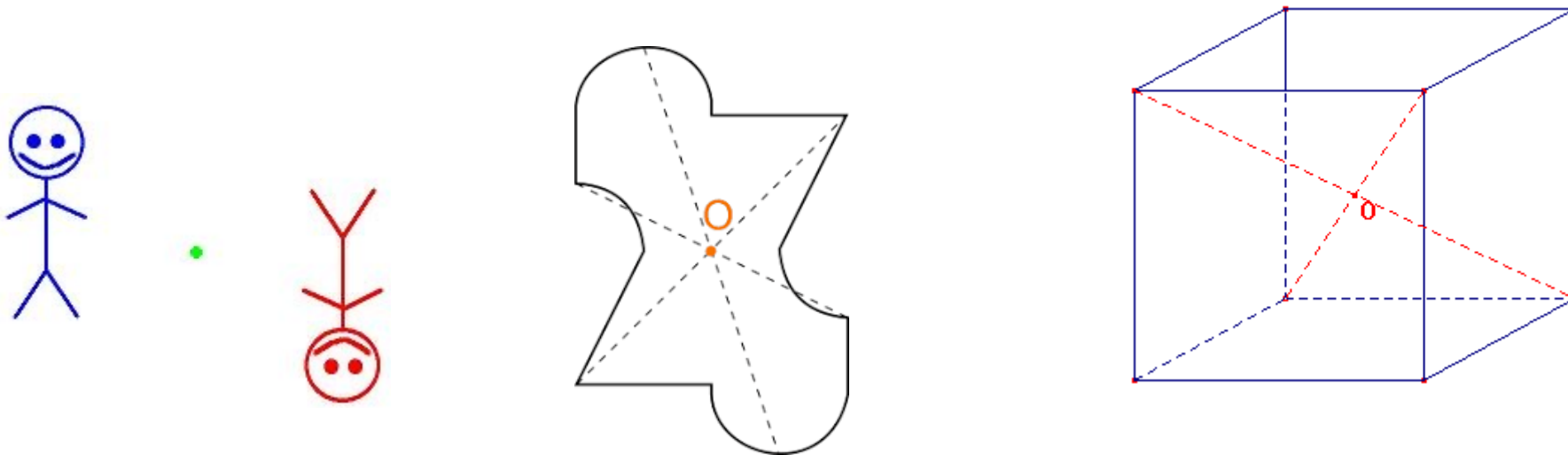
Piani di simmetria

Un piano è detto **piano di simmetria** se in seguito a **riflessione** rispetto a detto piano, il sistema geometrico rimane immutato.



Centro di simmetria

Un punto è detto **centro di simmetria**, se ad ogni punto di un segmento avente come punto medio il centro di simmetria e passante per esso, corrisponde un punto simmetrico rispetto al centro stesso (inversione delle coordinate rispetto al centro di inversione)



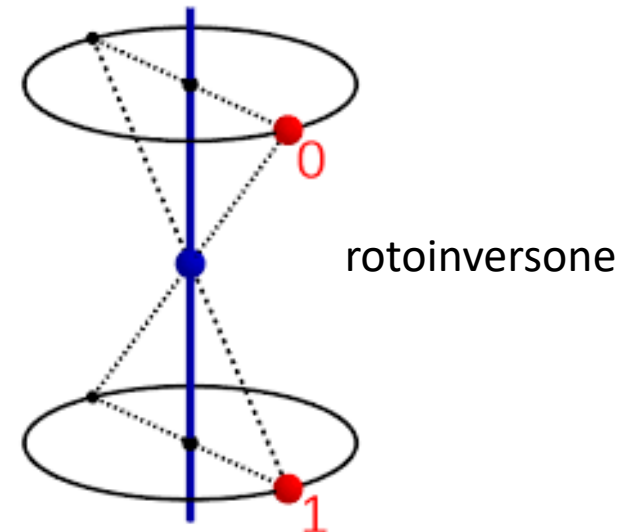
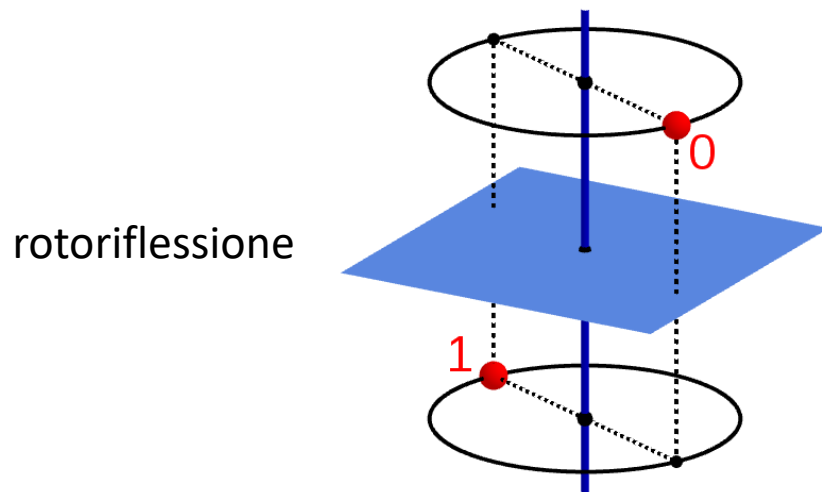
Se il centro di inversione è nell'origine del sistema di riferimento:

$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

Combinazioni di elementi di simmetria

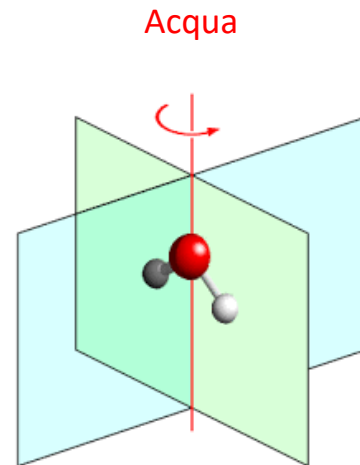
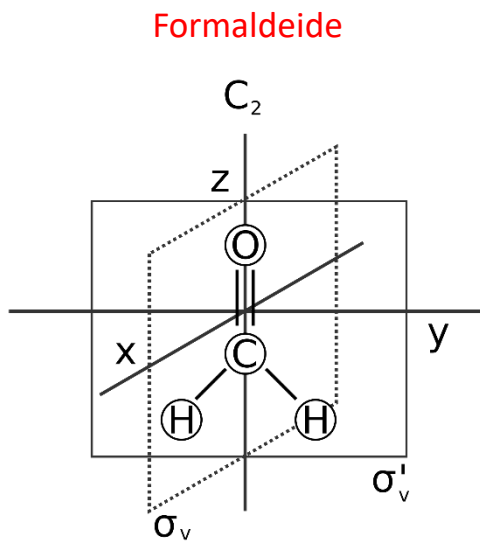
Combinando un asse di rotazione con un piano di riflessione otteniamo un **asse di rotoriflessione**: rotazione di $360/n$ gradi, seguita da riflessione rispetto ad un piano perpendicolare all'asse stesso.

Combinando un asse di rotazione con un centro di inversione otteniamo un **asse di rotoinversione**: rotazione di $360/n$ gradi, seguita da inversione rispetto ad un punto giacente sull'asse stesso.

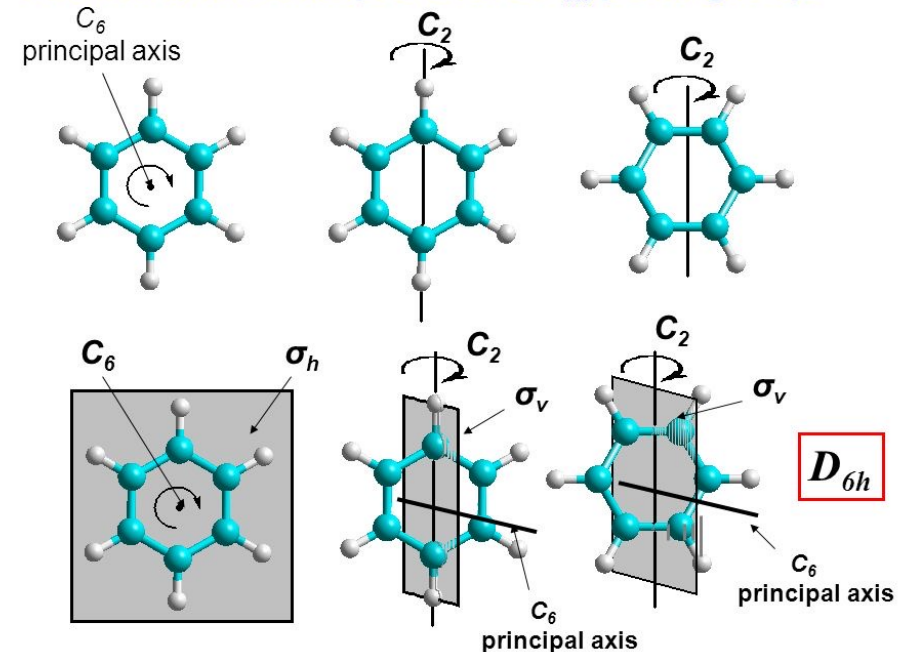


Simmetria nelle molecole

In quanto oggetti geometrici, anche le molecole sono dotate di elementi di simmetria, a volte in modo semplice, altre volte in modo complesso



Benzene, an example of the D_{6h} point group:



Benzene

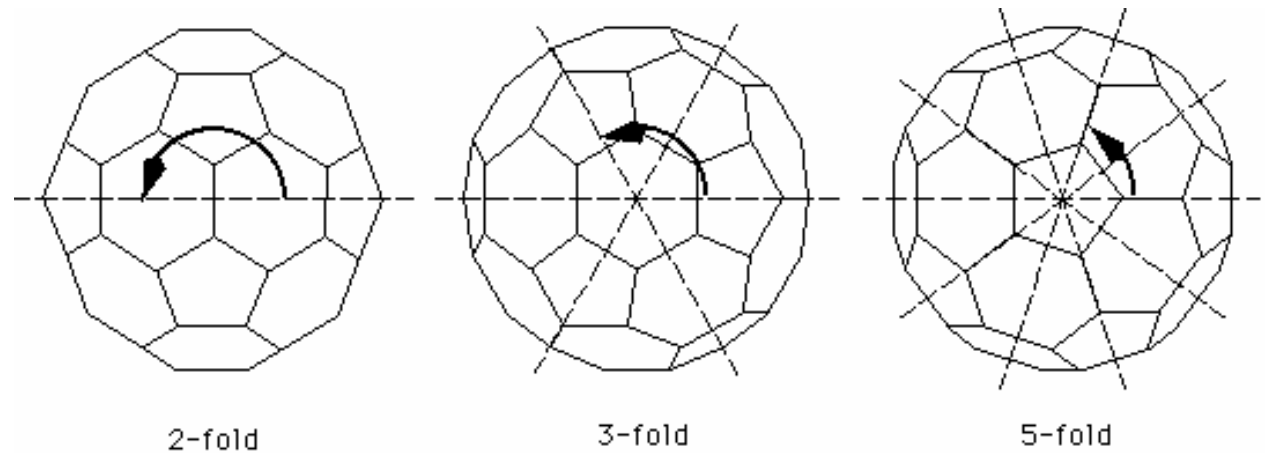
Elementi di Simmetria nelle molecole

Le molecole non presentano alcun tipo di restrizione sul tipo di simmetria.

Possiamo avere assi di rotazione di qualsiasi ordine, in linea di principio.

Considerando tutti gli elementi di simmetria propri di una molecola, esiste almeno un punto della molecola che non viene mai modificato per effetto della simmetria.

Per questo si parla di **Simmetria Puntuale**

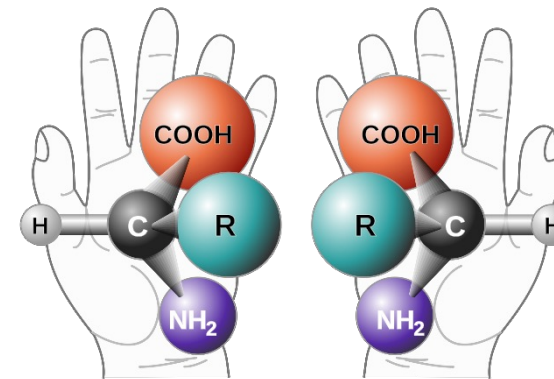
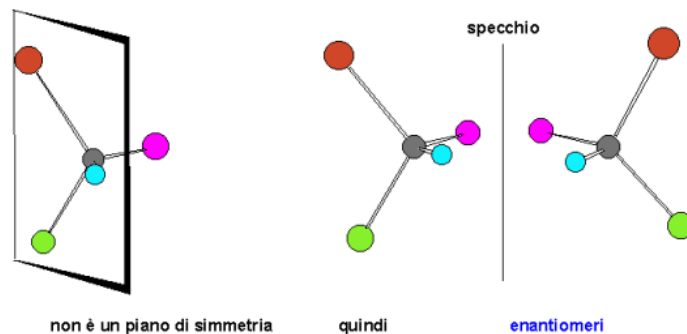


C60 Buckminsterfullerene

Importanza della simmetria molecolare

L'insieme (gruppo) di tutti gli operatori di simmetria possibili per una data molecola prende il nome di **gruppo puntuale**, in quanto tutte le operazioni lasciano immutato almeno un punto all'interno della molecola. Il nome gruppo deriva dalla *teoria dei gruppi*, una branca della matematica che si occupa (anche) delle simmetrie.

La presenza di simmetrie in una molecola è importante, infatti è noto che solo le molecole **chirali**, la cui immagine speculare risulta non sovrapponibile, danno luogo al fenomeno della rotazione del piano di polarizzazione della luce. Le molecole chirali non devono presentare elementi di simmetria come il centro di inversione o piani simmetria (o combinazioni di questi con assi di simmetria). Le loro immagini speculari sono **enantiomorfe** (distinzione R e S).

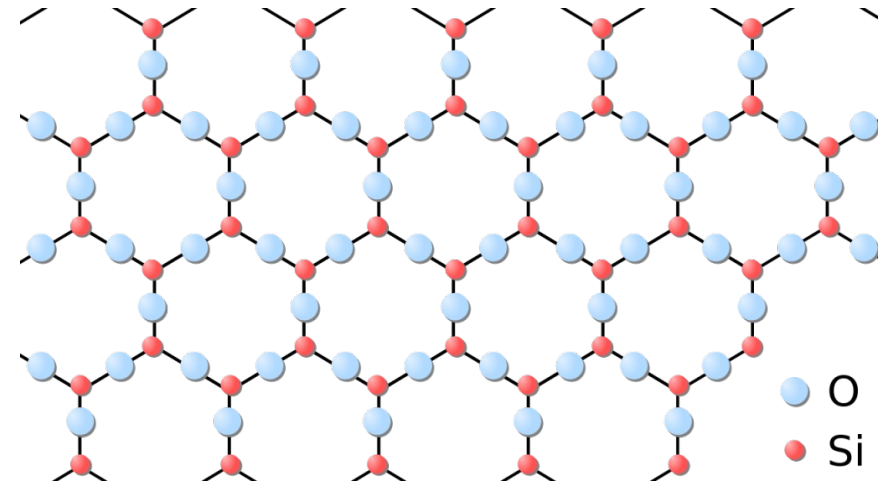
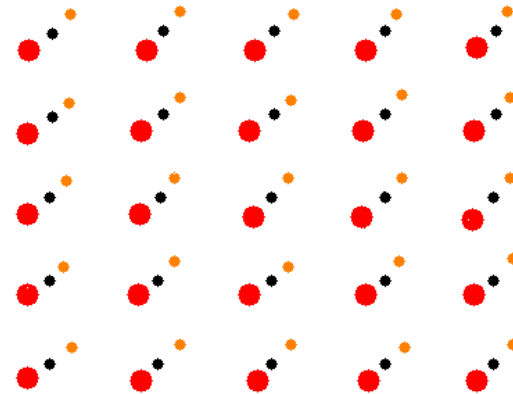
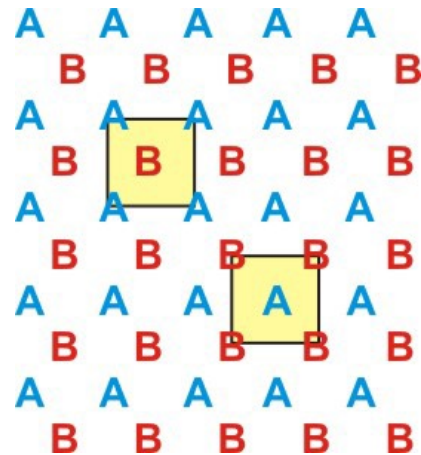


Simmetria Traslazionale e Reticoli

La Simmetria nello spazio

Fino ad ora abbiamo considerato solo simmetrie che lasciano invariato almeno un punto (simmetrie puntuali), tuttavia esistono anche simmetrie ottenibili per traslazione di oggetti.

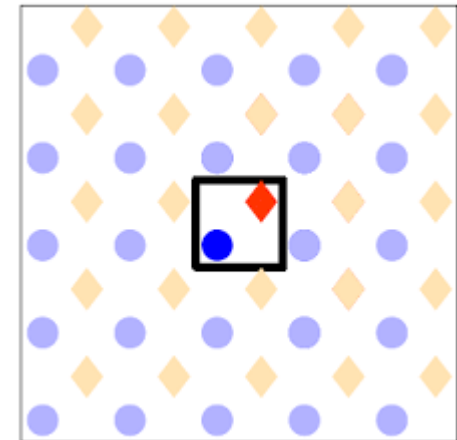
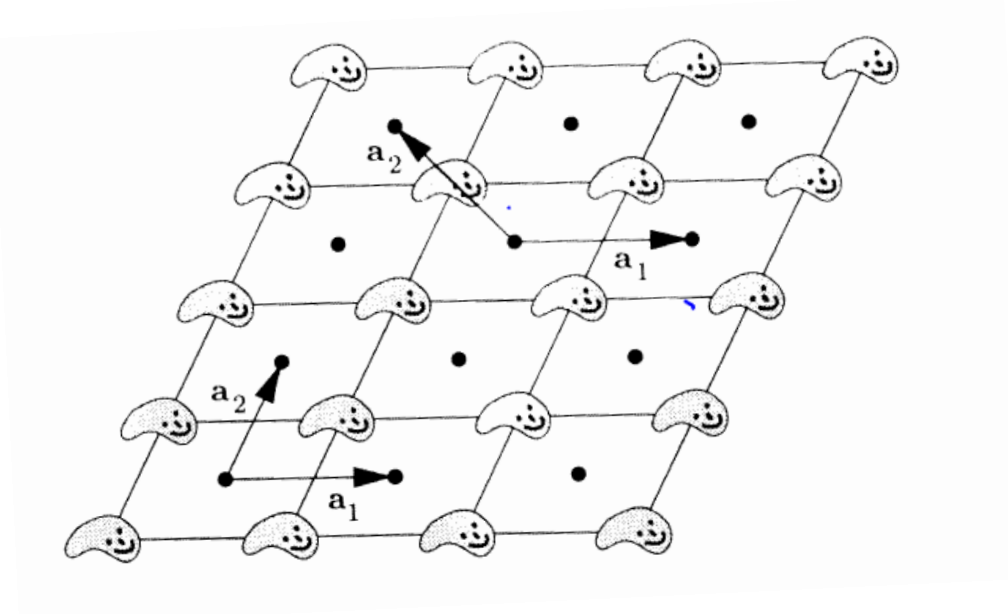
Supponiamo di avere un insieme (teoricamente infinito) di oggetti *disposti regolarmente nello spazio*. La **traslazione** di una determinata entità lungo direzioni assegnate, può portare ad un nuovo insieme di oggetti indistinguibili dalla situazione originaria, cioè precedente la traslazione (condizione di simmetria). Ho una **simmetria per traslazione** (tutti i punti sono spostati).



Il Reticolo

Se ho un insieme di oggetti che si ripetono regolarmente nello spazio lungo direzioni assegnate, posso associare all'oggetto un punto, per esempio il suo centro di massa (ma non necessariamente), e ridurre la ripetizione di oggetti ad una ripetizione di punti. L'insieme regolare di punti definisce così un **reticolo di ripetizione**, associato ai periodi di ripetizione lungo le direzioni assegnate. In un cristallo il reticolo di ripetizione è detta **Reticolo Cristallino**.

E' importante sottolineare che il reticolo è un **concetto puramente matematico** che ci aiuta a descrivere l'organizzazione della materia in un cristallo



Periodi di ripetizione

L'utilizzo del reticolo cristallino semplifica la descrizione dell'organizzazione periodica degli atomi in un cristallo

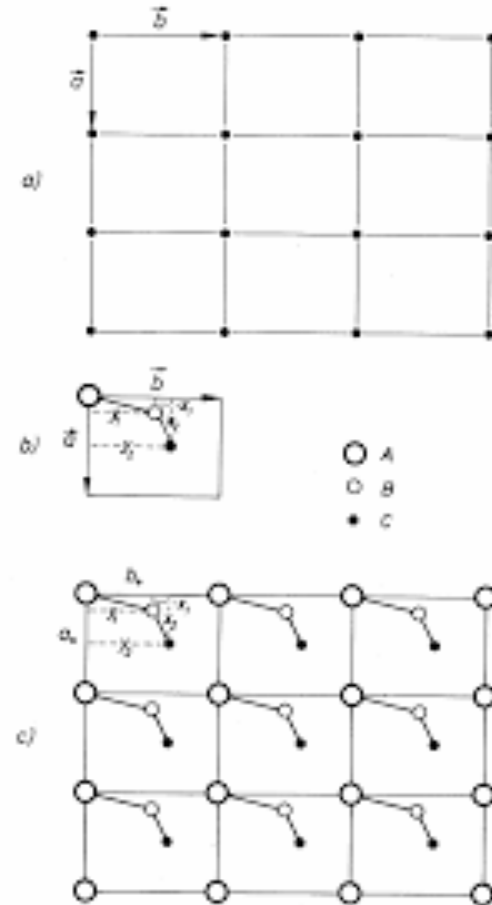
Il reticolo cristallino numericamente descritto dai **periodi di ripetizione** e dall'angolo formato dalle direzioni di ripetizione.

Per un reticolo bidimensionale:

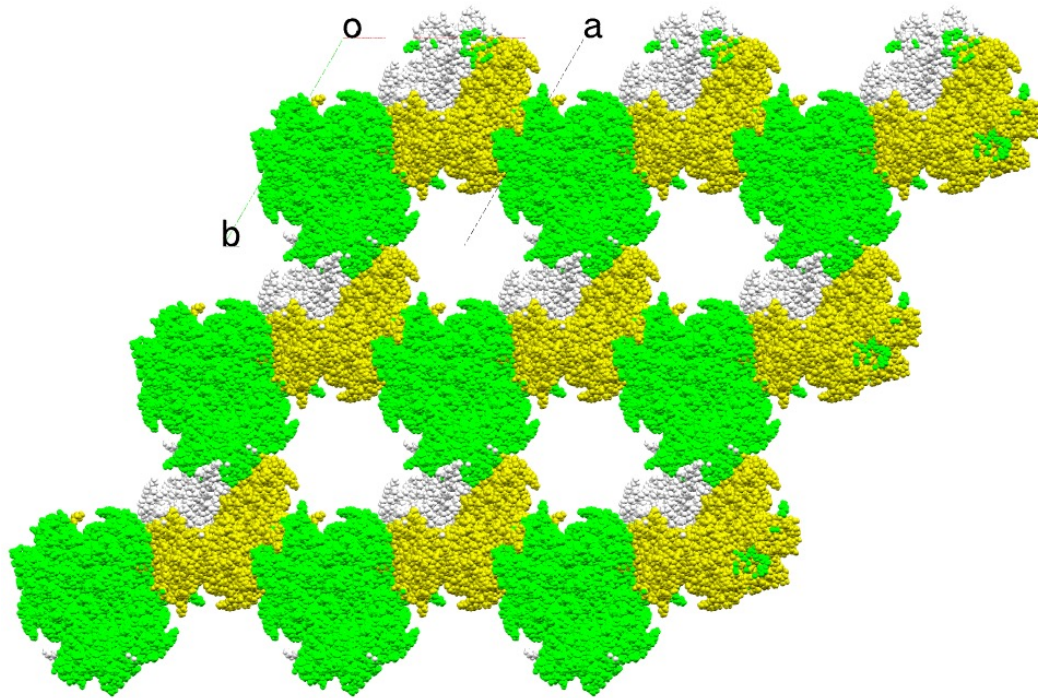
\vec{a} , \vec{b} e l'angolo α formati dalle loro direzioni

Per un reticolo tridimensionale:

\vec{a} , \vec{b} , \vec{c} e gli angoli α , β , γ formati dalle loro direzioni

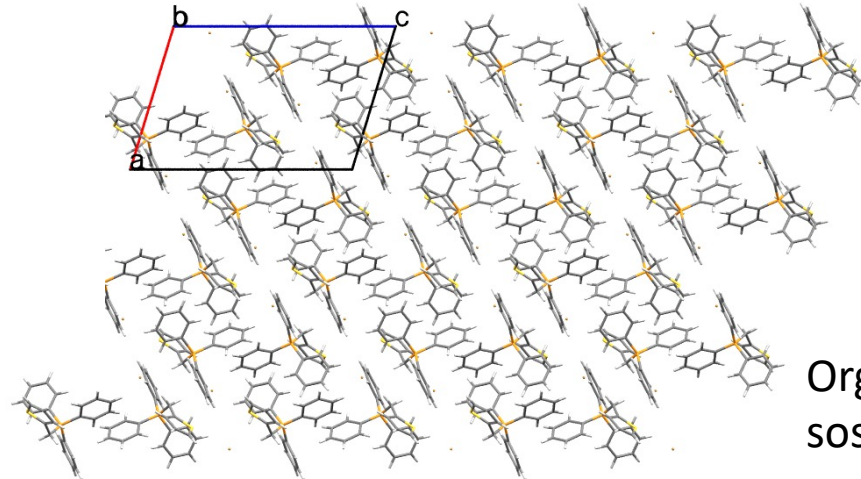
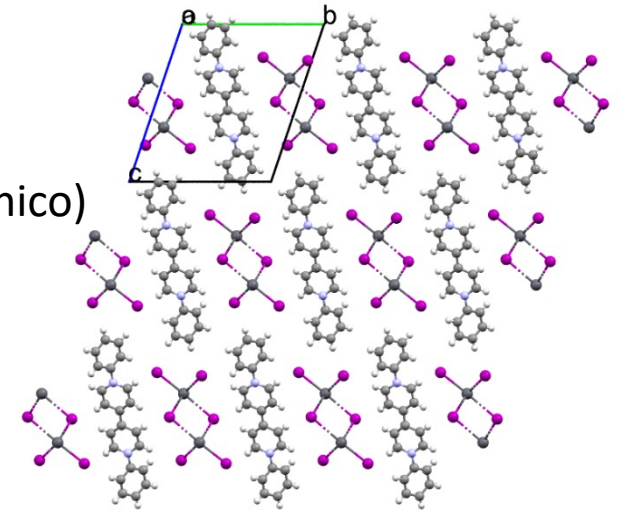


Esempi di reticoli cristallini



LoxR (Fattore di trascrizione, proteina)
 $a=124, b=124, c=84$ (Å)

Perovskite (PbI_2 , inorganico)
 $a=4, b=12, c=14$ (Å)



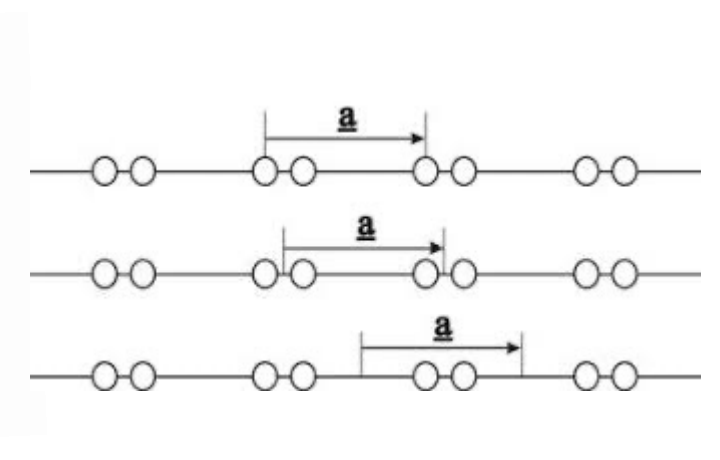
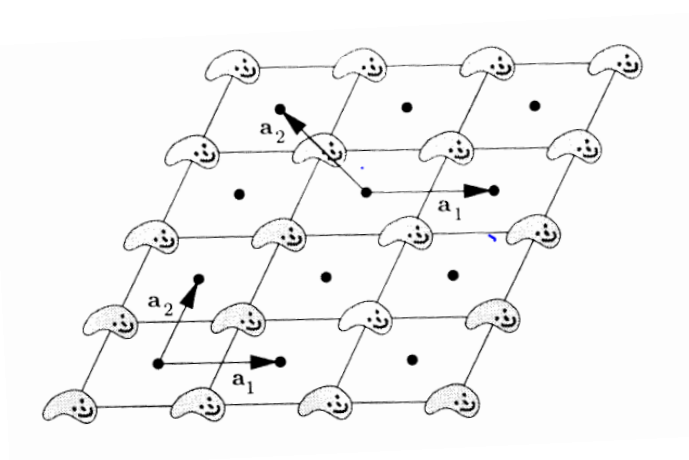
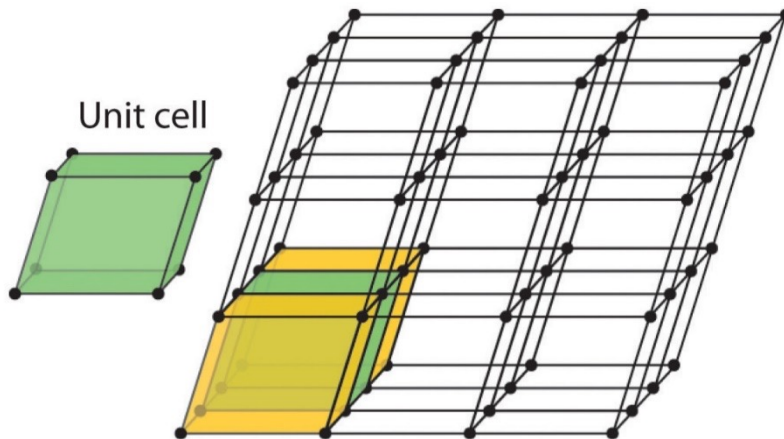
Organo-fosforo (Trifenilfosfina
sostituita, organico)
 $a=12, b=10, c=18$ (Å)

Cella unitaria

I periodi (minimi) di ripetizione nelle direzioni assegnate (3 per lo spazio tridimensionale, 2 per quello bidimensionale e 1 per quello monodimensionale) definiscono la **CELLA UNITARIA** del reticolo, ovvero quella unità spaziale minima che per semplice traslazione nelle direzioni assegnate, genera l'intero reticolo.

I punti del reticolo sono detti **nodi** del reticolo.

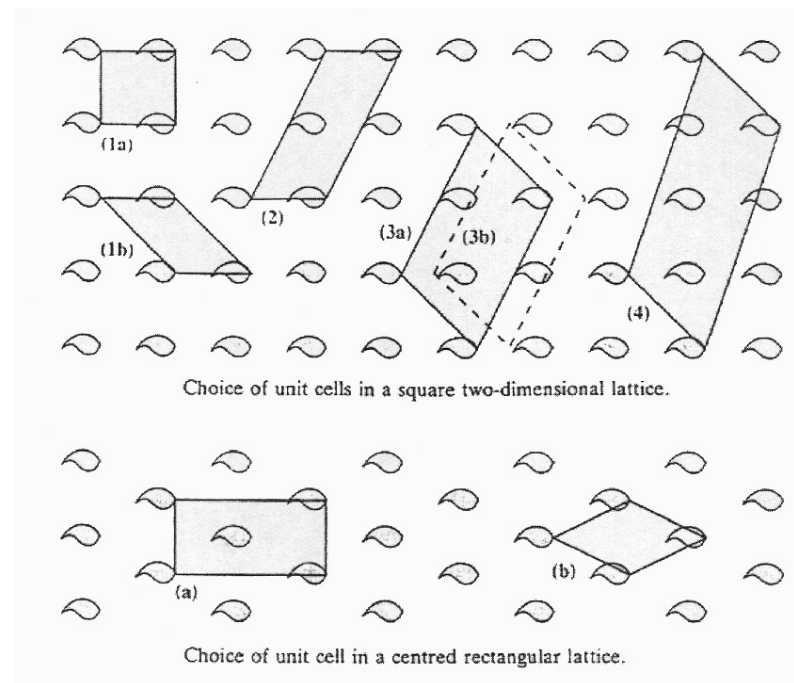
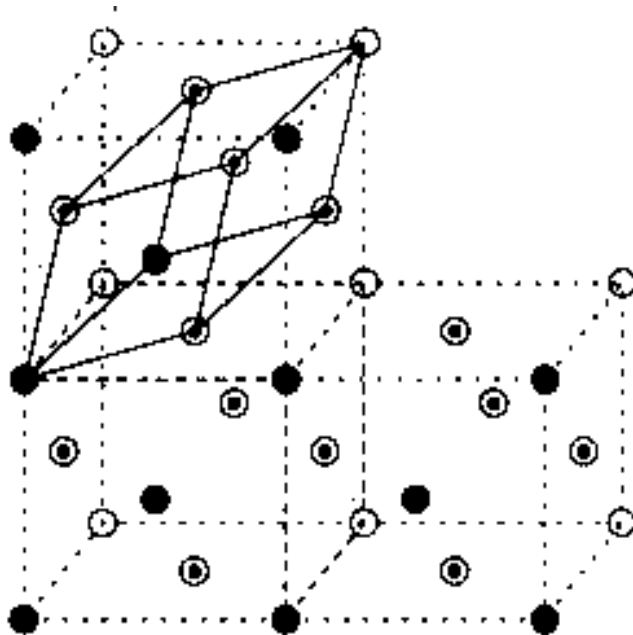
La cella unitaria è definita da 1, 2 o 3 vettori (periodi di ripetizione lungo direzioni assegnate) a seconda che il reticolo sia mono- bi- o tridimensionale.



Scelta della cella unitaria

Un reticolo cristallino avrà una sua simmetria, dipendente da come si dispone la materia nel cristallo

La scelta della cella unitaria non è univoca, si possono effettuare scelte diverse, normalmente si sceglie l'unità più piccola che descrive la simmetria propria del reticolo.



Sistemi cristallini e reticoli di Bravais

I periodi di ripetizione di un reticolo, ovvero la loro entità e la loro orientazione relativa, determinano il **Sistema Cristallino**.

Se consideriamo anche le proprietà di simmetria proprie del reticolo, che determinano la scelta della **CELLA UNITARIA**, parliamo di **Reticolo di Bravais**.

La determinazione del sistema cristallino e del reticolo di Bravais (cella unitaria) sono propedeutici a qualsiasi determinazione strutturale per via cristallografica (è la prima informazione che viene determinata).

La cella unitaria e il reticolo di Bravais vengono determinate a partire dalle misure di diffrazione.

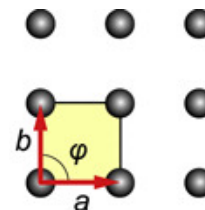
Le possibili celle unitarie in 2 dimensioni

Nello spazio bidimensionale, indicando con \mathbf{a} e \mathbf{b} i due parametri (vettori) di ripetizione (**parametri reticolari**), considerando tutti i possibili reticoli ipotizzabili, **possiamo scegliere un numero limitato di celle (parallelogrammi) unitarie, in relazione alla lunghezza e al mutuo orientamento di \mathbf{a} e \mathbf{b} .** Una cella unitaria che ha nodi solo ai suoi vertici è detta **primitiva**, se invece contiene interamente un nodo, oltre a quelli presenti sui vertici, è detta **non-primitiva**.

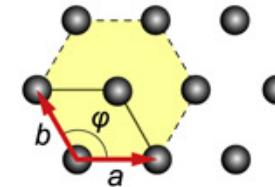
Nel complesso abbia 4 diversi sistemi:

Obliquo
 Rettangolare
 Esagonale
 Quadrato

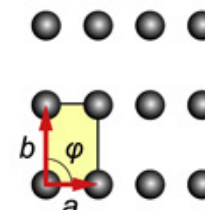
E 5 diversi **reticoli**, detti di **Bravais**



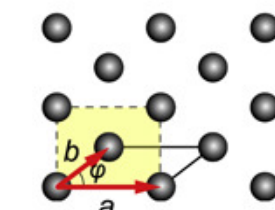
$|a| = |b|, \varphi = 90^\circ$
 Square



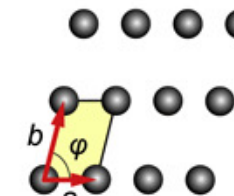
$|a| = |b|, \varphi = 120^\circ$
 Hexagonal



$|a| \neq |b|, \varphi = 90^\circ$
 Rectangular

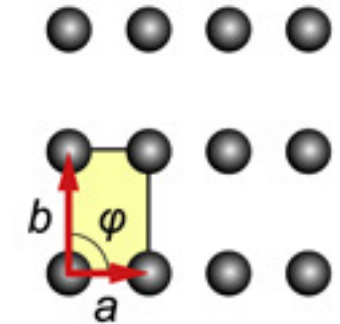


$|a| \neq |b|, \varphi \neq 90^\circ$
 Centerd Rectangular



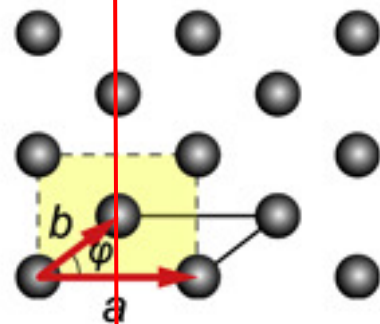
$|a| \neq |b|, \varphi \neq 90^\circ$
 Oblique

Simmetria Reticolare

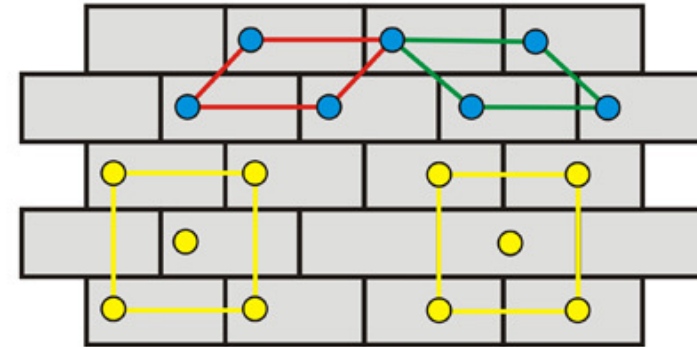


$|a| \neq |b|, \varphi = 90^\circ$
Rectangular

Piano di riflessione

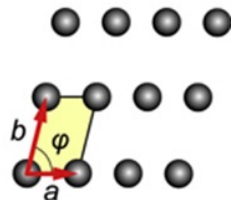


$|a| \neq |b|, \varphi \neq 90^\circ$
Centerd Rectangular



Red and green are two different lattices of type P (primitive), ie, each cell contains one lattice point only.

In yellow, two lattices of type C (centered), ie, with two lattice points inside. The right one is more appropriate to the motif (brick) symmetry.



$|a| \neq |b|, \varphi \neq 90^\circ$
Oblique

In questo caso non esiste alcuna simmetria del reticolo

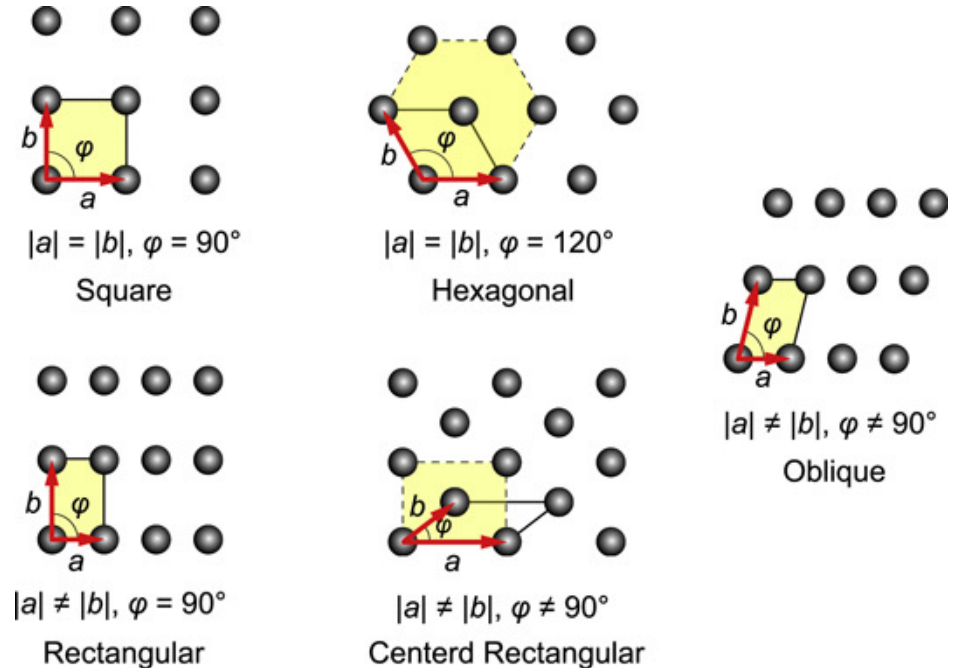
Sistemi in 2 dimensioni

Nel complesso abbia 4 diversi **sistemi**:

- **Obliquo**
- **Rettangolare**
- **Esagonale**
- **Quadrato**

Che si differenziano per la lunghezza dei periodi di ripetizione e il loro orientamento relativo (angolo)

E 5 diversi **reticoli di Bravais**, in cui includo anche le proprietà di simmetria del reticolo (espressa tramite la centratura).



Il reticolo rettangolare centrato può anche essere espresso come reticolo obliquo, ma se facessi così non evidenzierei la simmetria del reticolo.

Reticoli di Bravais in 2 dimensioni

La cella unitaria definisce un reticolo, detto **reticolo di Bravais**. Per traslazione della cella lungo le due direzioni definite dalla cella unitaria è possibile costruire l'intero reticolo.

$|a| \neq |b|$; $\theta \neq 90^\circ$: **monoclino** (*obliquo*)

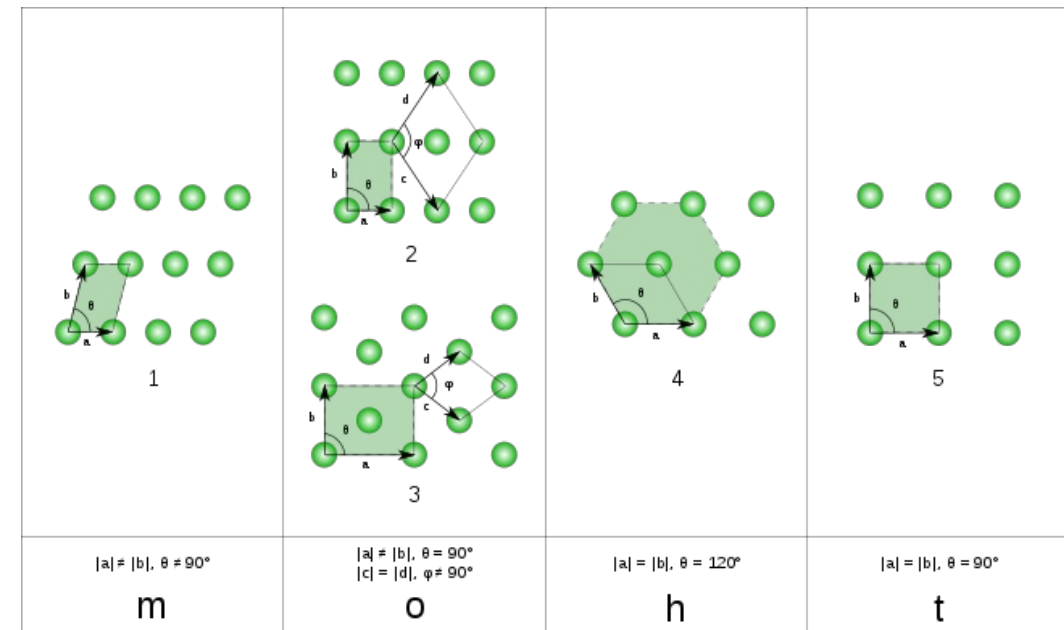
$|a| \neq |b|$; $\theta = 90^\circ$: **ortorombico** (*rettangolare*)

$|a| = |b|$; $\theta \neq 90^\circ$ **oppure** $|a| \neq |b|$; $\theta = 90^\circ$:
ortorombico centrato (*rettangolare centrato*)

$|a| = |b|$; $\theta = 120^\circ$: **esagonale**

$|a| = |b|$; $\theta = 90^\circ$: **Tetragonale** (*quadrato*)

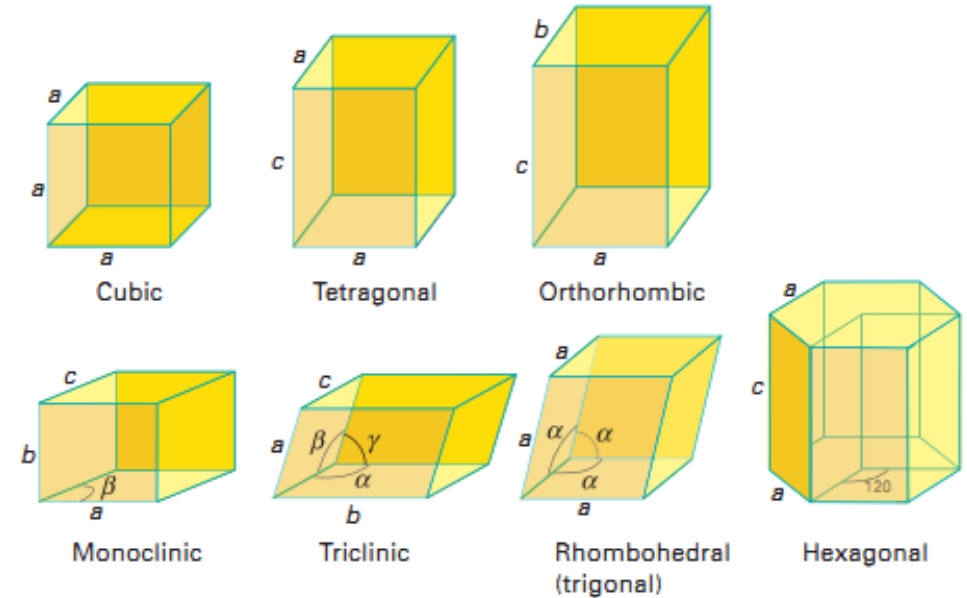
Il reticolo ortorombico centrato contiene 2 nodi,
quello esagonale 3 nodi



Sistemi cristallini in 3 dimensioni

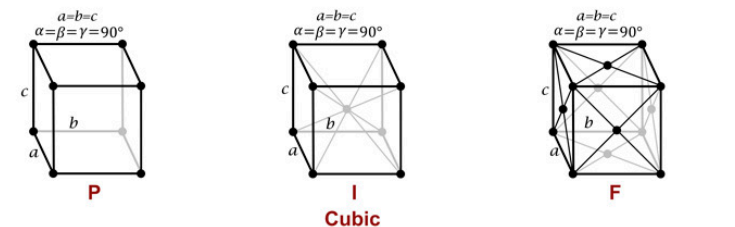
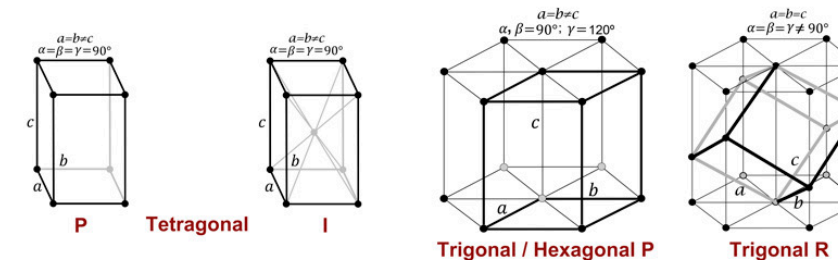
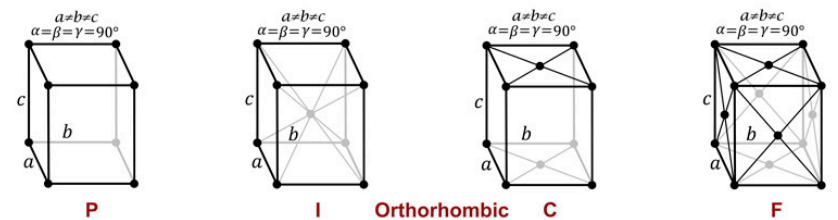
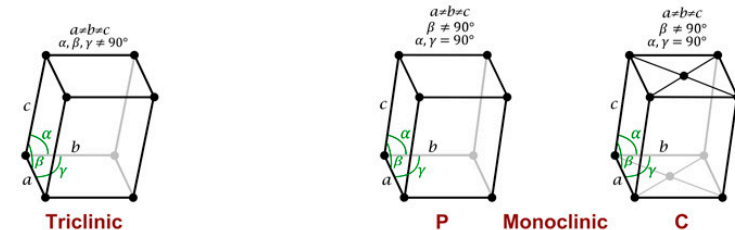
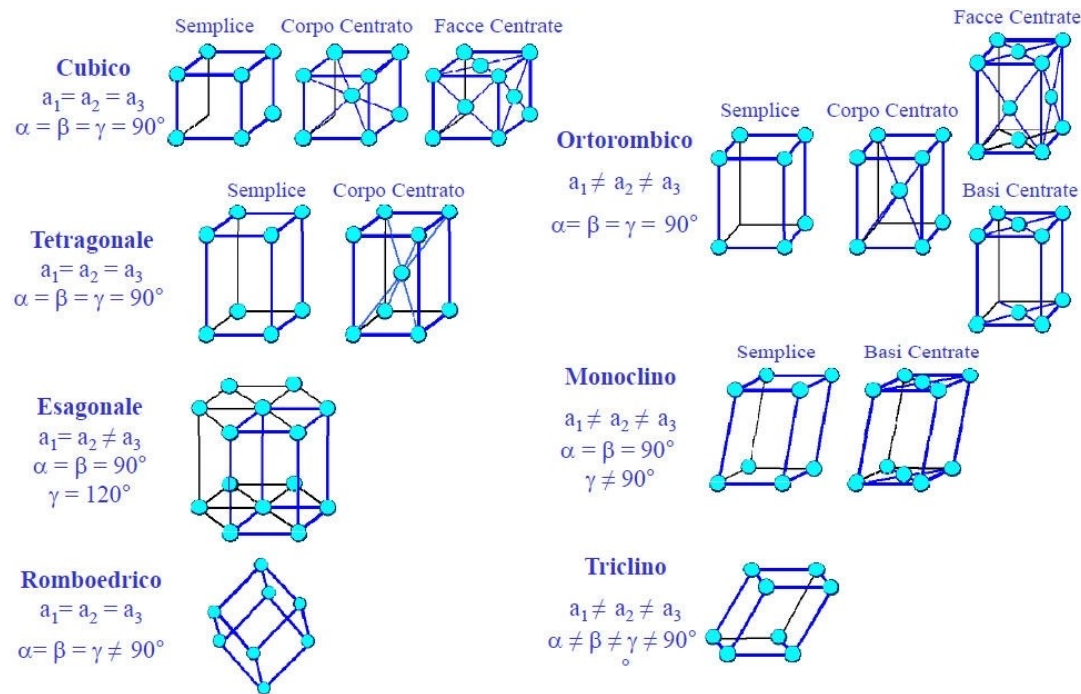
La situazione nello spazio tridimensionale è un po' più complicata. I **sistemi cristallini** compatibili con tutte le possibili scelte dei parametri di cella sono **7**.

Sr. No.	Crystal System	Axial length of Unit Cell	Inter axial angles	Number of Lattice in the system
1	Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3
2	Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2
3	Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
4	Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	2
5	Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1
6	Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	1
7	Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \text{ and } \gamma = 120^\circ$	1



Reticoli di Bravais in 3 dimensioni

Anche nello spazio tridimensionale abbiamo dei reticoli, definiti non solo dalla lunghezza e mutuo orientamento dei vettori reticolari (**7 sistemi cristallini**), ma anche dalla simmetria propria del reticolo, in totale abbiamo quindi **14** tipi diversi di **reticolo di Bravais** possibili.



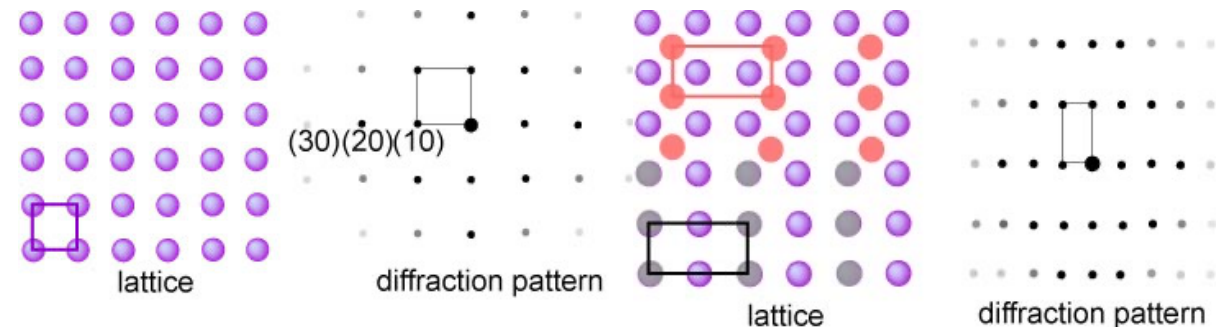
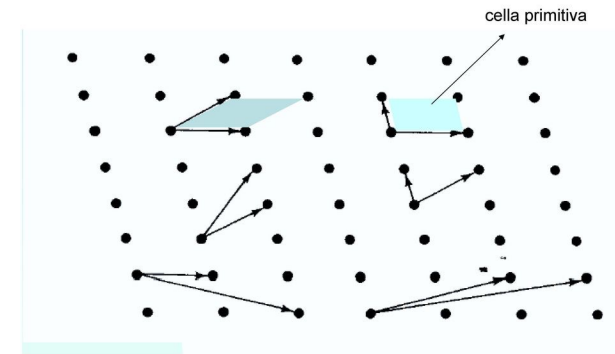
Reticoli, Simmetrie e proprietà dei cristalli

La scelta della cella unitaria e quindi del reticolo non è univoca, esistono infinite possibilità di celle primitive e non-primitive. I 14 reticoli di Bravais (5 se siamo nel piano) derivano dalla scelta della cella più piccola che descrivono la simmetria interna del reticolo.

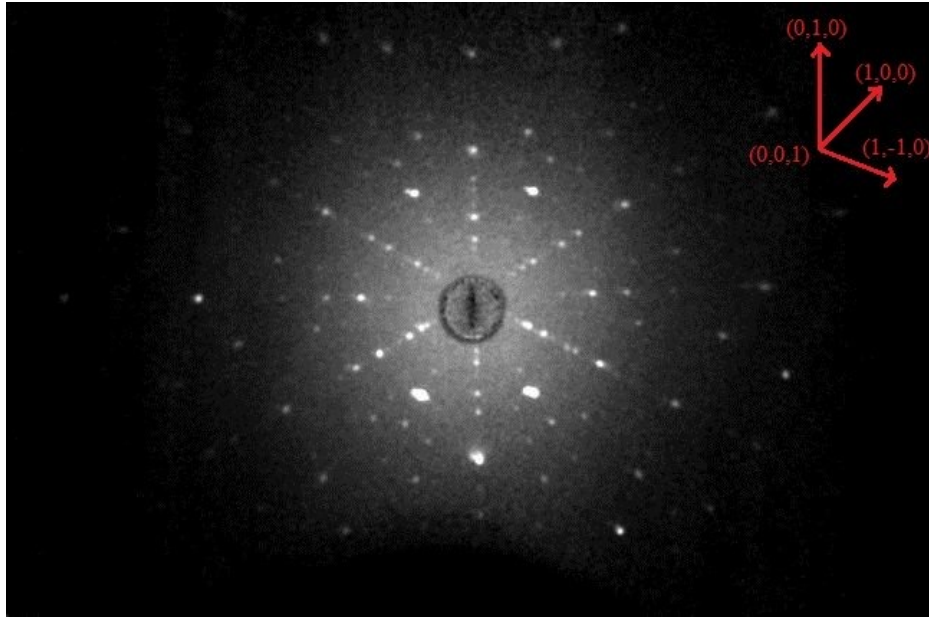
Per quanto il reticolo sia un concetto astratto puramente matematico, un cristallo 'fisico' è un oggetto assolutamente reale e concreto, e la sua organizzazione a livello atomico riflette il reticolo di Bravais che lo caratterizza e definisce.

Esistono proprietà fisiche dei cristalli che dipendono dal tipo di sistema cristallino, come ad esempio alcune proprietà ottiche ed elettriche. Inoltre **le figure di diffrazione rifletteranno a loro volta la simmetria del cristallo nei termini di posizione ed intensità dei raggi diffratti.**

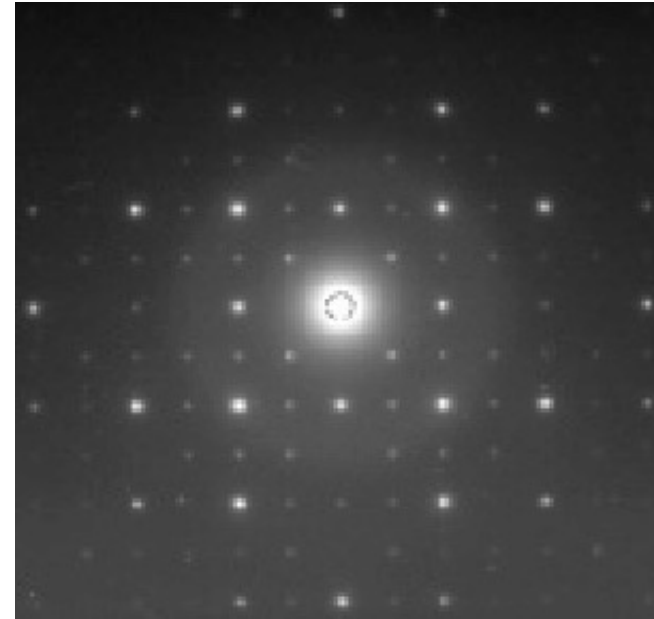
Per un dato reticolo di Bravais, la scelta dei vettori primitivi non è univoca: ci sono molte scelte possibili non equivalenti



Reticoli e diffrazione



Pattern di diffrazione da parte di un cristallo (orientato) con Simmetria ESAGONALE



Pattern di diffrazione da parte di un cristallo (orientato) di NaCl: Simmetria CUBICA

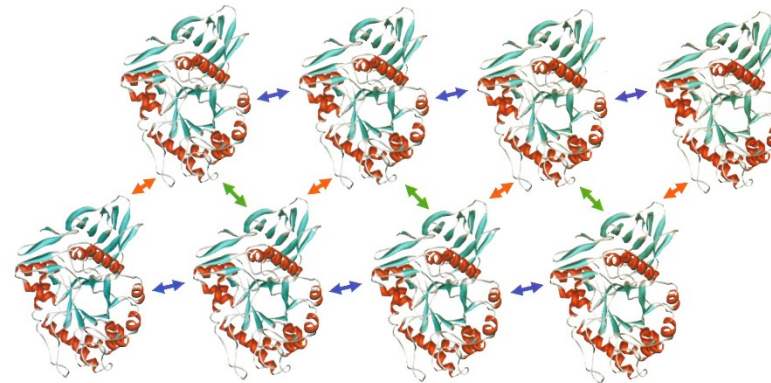
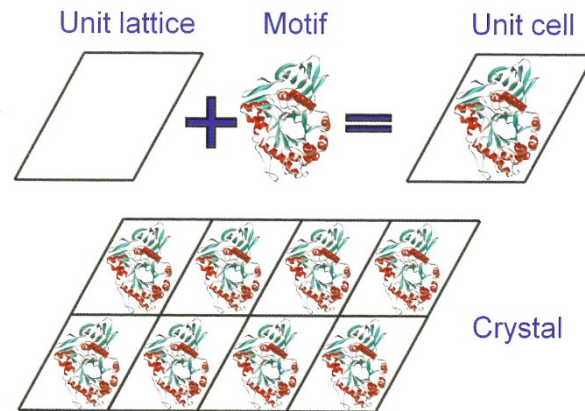
Gruppi Spaziali

Dal reticolo al cristallo

Il reticolo cristallino, come risultato della traslazione infinita di una cella unitaria, è un'astrazione matematica, dove una serie di punti si ripetono secondo leggi matematiche definite dal reticolo di Bravais.

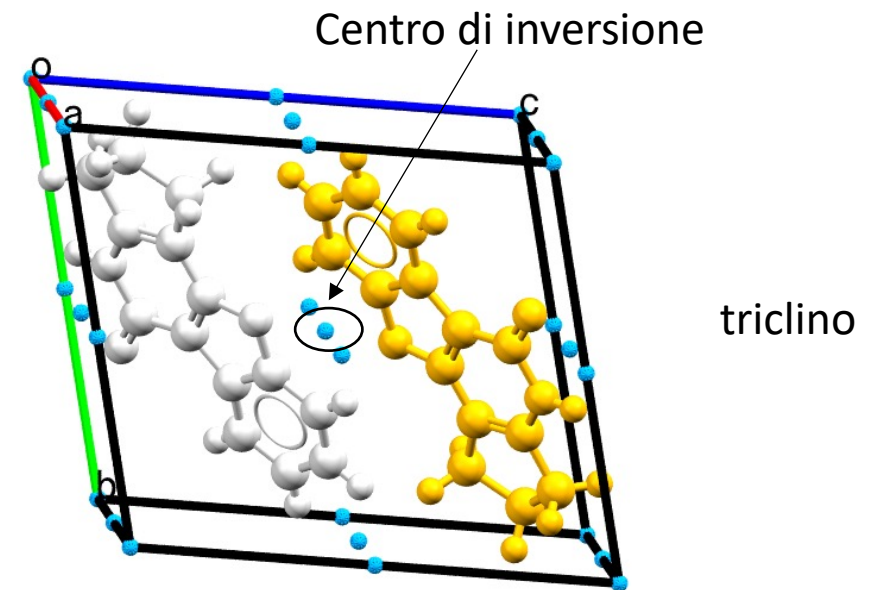
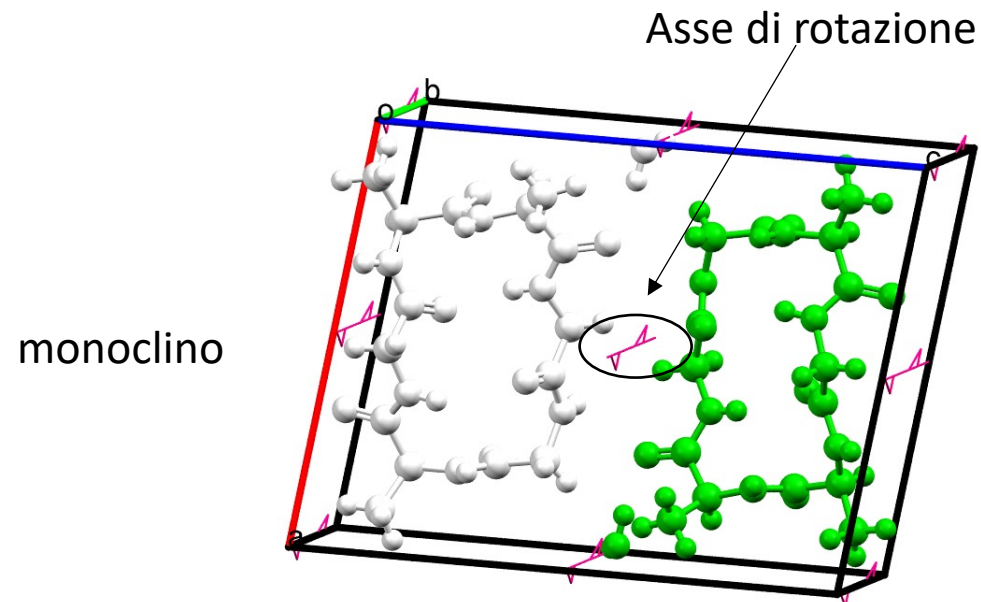
Se consideriamo la ripetizione secondo le traslazioni imposte dal reticolo, di una cella unitaria (ad es. di un gruppo di molecole) eventualmente dotata di una sua simmetria, la traslazione ripeterà il contenuto della cella unitaria nello spazio, generando il cristallo. E' importante osservare che la ripetizione per traslazione, ripete nello spazio anche gli (eventuali) elementi di simmetria propri dalla cella unitaria.

La simmetria della cella unitaria dovrà perciò rispettare la simmetria del reticolo.



Significato della simmetria della cella unitaria

Se il mio cristallo è costituito da molecole, la cella unitaria può contenere più molecole tra loro collegate da operazioni di simmetria che sono proprie della cella unitaria (simmetria puntuale).

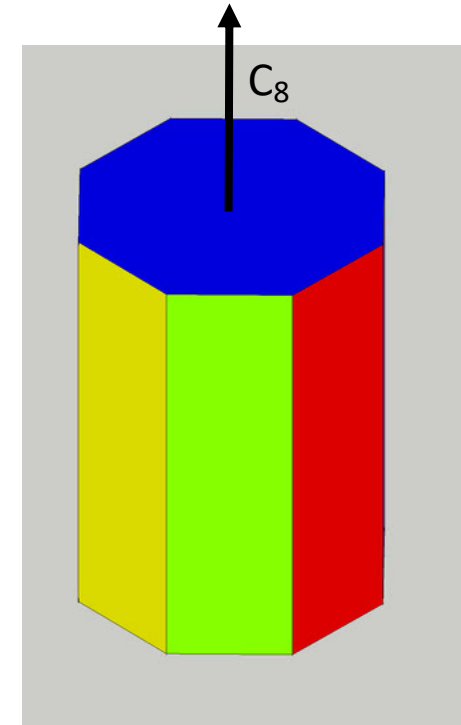


Restrizioni sulla simmetria della cella unitaria

Se consideriamo un solido generico, questo non presenta restrizioni alla sua simmetria intrinseca, per esempio possiamo avere un prisma a base ottagonale con asse di simmetria di periodo 8 (e molti altri elementi di simmetria: piani di riflessione, assi binari...).

La cella unitaria deve poter generare il reticolo per semplice traslazione lungo tre direzioni assegnate. **Questa proprietà fondamentale pone dei vincoli alla simmetria propria della cella unitaria** (se considerata come solido geometrico).

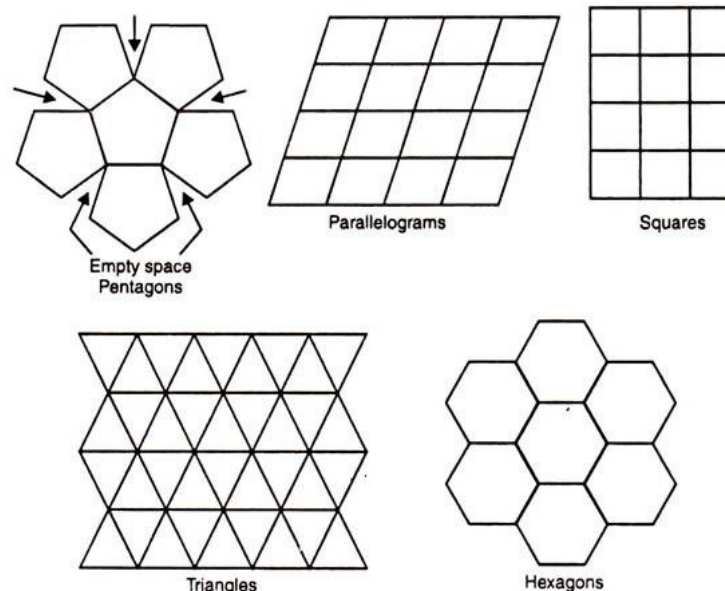
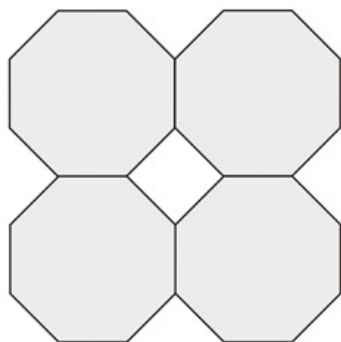
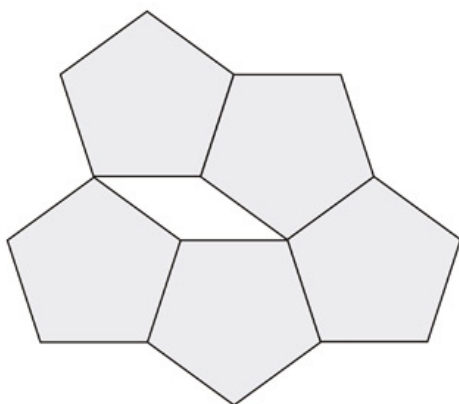
La cella unitaria potrà avere una sua simmetria, ma questa dovrà essere compatibile con il reticolo cristallino da essa generato per traslazione (lungo tre direzioni assegnate)



La Simmetria del reticolo

Il reticolo può avere una sua simmetria, ma a differenza della molecole o di un oggetto geometrico generico (dove non esiste alcun vincolo) la simmetria del reticolo è compatibile solo con: assi binari (rotazione 180°), assi ternari (rotazione 120°), assi quaternari (rotazione 90°) e assi senari (rotazione di 60°).

Questa restrizione è dovuta al fatto che è impossibile 'riempire uno spazio' con assi di ordine 5 (rotazione 72°) o superiore al 6 (rotazione di 360°/7, 360°/8,)



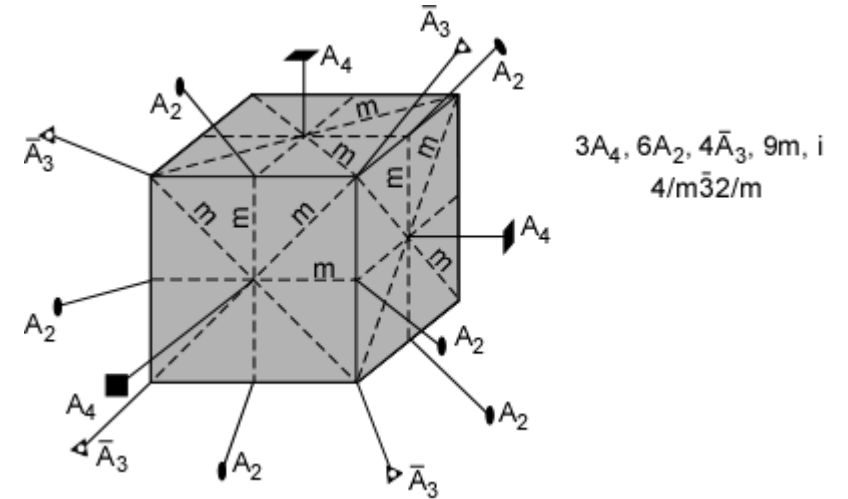
Simmetria della cella unitaria

La cella unitaria è la più piccola parte del cristallo che per pura traslazione secondo direzioni assegnate, permette di ricostruire il cristallo.

Tuttavia la cella unitaria può avere una sua simmetria intrinseca (Simmetria puntuale). Per esempio in un reticolo cubico ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), la cella unitaria (cubica) è compatibile con molti operatori di simmetria (assi di rotazione, piani di riflessione).

Poiché la cella unitaria viene 'traslata' per costruire il reticolo, è chiaro che **eventuali simmetrie della cella unitaria devono essere anche elementi di simmetria del reticolo.**

Questo vuol dire che la simmetria della cella unitaria deve essere compatibile con la simmetria del reticolo



Simmetria puntuale compatibile con il reticolo

Un oggetto geometrico generico non ha restrizioni di simmetria, può avere assi di simmetria di periodo 5, 7, 8 etc... , tuttavia questo non è possibile se parliamo della cella unitaria di un reticolo (ammette solo assi di periodo 2,3,4 e 6). Di conseguenza, se consideriamo l'insieme delle operazioni di simmetria possibili, che non prevedono traslazione ma **compatibili con il reticolo**, **il numero di possibili insiemi distinti di operatori di simmetria (gruppi puntuali di simmetria) è limitato** ed è pari a:

10 per il piano

32 per lo spazio (32 gruppi puntuali cristallografici)

Ovvero nel piano esistono 10 insiemi di operatori di simmetria puntuale (della cella unitaria). tra loro distinti, che sono compatibili con la simmetria dei reticoli bidimensionali.

Nel caso dello spazio esistono 32 insiemi di operatori di simmetria (distinti) puntuale, compatibili con la simmetria dei reticoli tridimensionali.

In sostanza **la cella unitaria, che viene ripetuta per traslazione, potrà esibire una simmetria (puntuale) necessariamente uguale ad una tra i 32 gruppi puntuali possibili.**

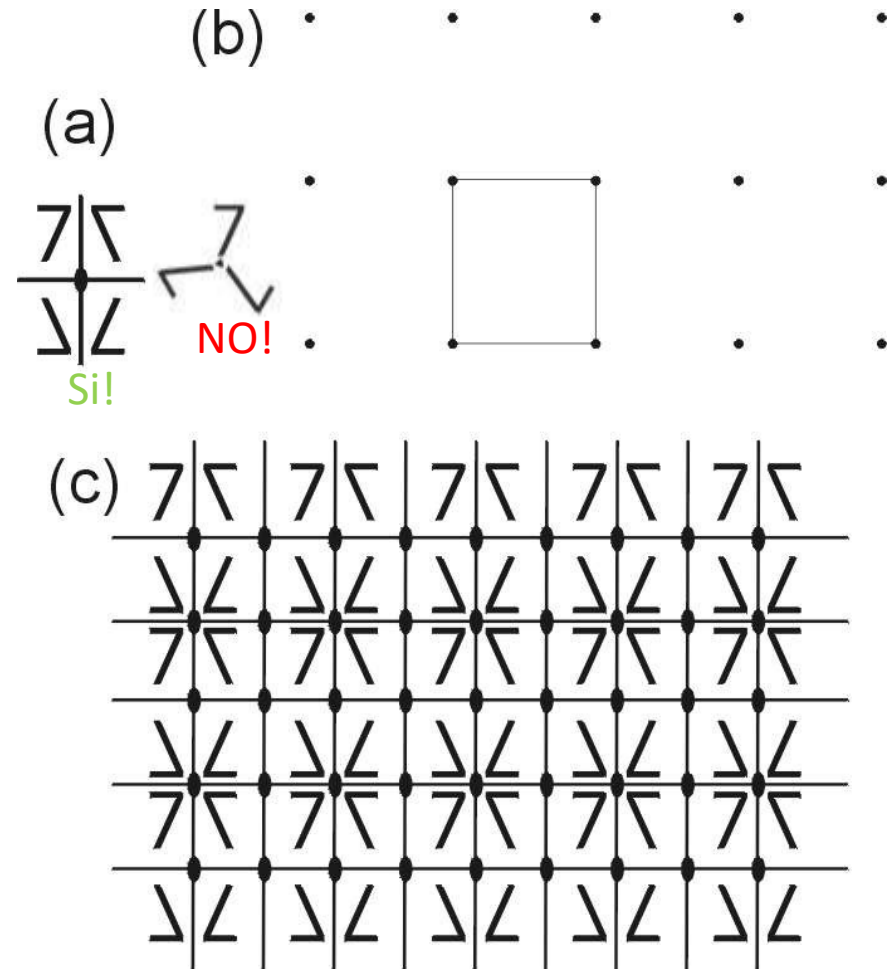
32 Gruppi di punto

Esistono 14 reticoli di Bravais nello spazio tridimensionale.

L'eventuale simmetria della cella unitaria deve essere compatibile con il reticolo a cui appartiene.

Per esempio una cella triclina ($a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$) che descrive un reticolo privo di simmetrie rotazionali (è possibile solo un centro di inversione) non può essere dotata di simmetrie rotazionali (al massimo un centro di inversione).

E' anche chiaro che la cella unitaria, qualsiasi essa sia, non può essere dotata di simmetrie rotazionali di ordine 5 o superiori a 6, in quanto incompatibili con qualsiasi reticolo cristallino.



- Una cella con simmetria di ordine 3 non è compatibile con una cella rettangolare

Combinazione di elementi di simmetria puntuali e traslazionali

I **gruppi puntuali** sono insiemi di operatori di simmetria che non contemplano traslazione ma che sono comunque compatibili con le ripetizioni e simmetrie osservate nei diversi tipi di reticolo.

Se consideriamo la **composizione** degli elementi di simmetria puntuali, con quelli traslazionali otteniamo un insieme di operatori e operazioni di simmetria che descrivono tutte le simmetrie del cristallo, non solo ciò che si ripete per traslazione (cella unitaria) ma anche la simmetria di ciò che è contenuto nella cella unitaria.

Abbiamo così i **Gruppi Spaziali**, ovvero l'insieme delle operazioni di simmetria **che definiscono in modo completo il cristallo.**

In un piano abbiamo 17 gruppi spaziali distinti (detti *wallpaper groups*)

Nello spazio abbiamo invece **230 gruppi spaziali** distinti.

Gruppi Spaziali

La conoscenza del gruppo spaziale di un cristallo, ovvero la conoscenza dell'insieme di operatori di simmetria che definiscono in modo completo il cristallo, è fondamentale. Infatti conoscendo l'unità strutturale minima del cristallo, detta **unità asimmetrica**, e conoscendo il gruppo spaziale del cristallo, noi possiamo conoscere in modo completo l'organizzazione strutturale dell'intero cristallo.

Conoscendo la struttura dell'unità asimmetrica e il gruppo spaziale del cristallo ho definito in modo completo la struttura del cristallo.

Per unità strutturale minima intendo una struttura atomica e molecolare che non presenta ulteriori elementi di simmetria (cristallografici) e che non può quindi essere ulteriormente ridotta in strutture più piccole e semplici, legate tra loro da ulteriori elementi di simmetria.

Per poter conoscere in modo completo il cristallo devo conoscere la posizione di tutti gli atomi, tra loro indipendenti, che costituiscono l'unità asimmetrica (oltreché la simmetria del cristallo stesso).

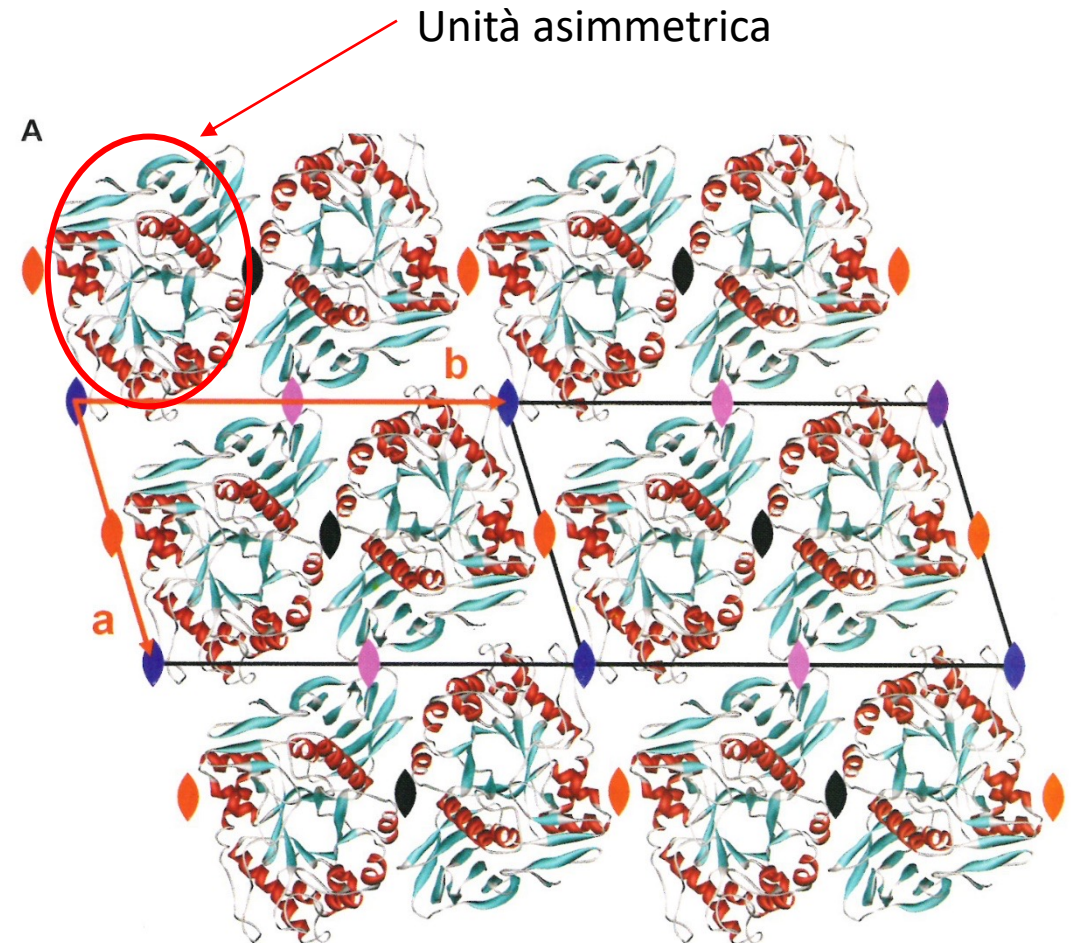
Lo scopo della cristallografia strutturale è determinare la simmetria del cristallo (gruppo spaziale) e la struttura atomica/molecolare dell'unità asimmetrica.

Unità Asimmetrica

L'unità asimmetrica è la minima entità strutturale, in cui non sono presenti ulteriori elementi di simmetria cristallografica, a partire dalla quale è possibile ricostruire l'intera struttura cristallina per semplice applicazione delle operazioni di simmetria del gruppo spaziale.

Le operazioni di simmetria definite dal gruppo spaziale descrivono relazioni matematiche esatte.

Tutte le molecole nel cristallo, descritte dalle operazioni di simmetria sono tra di loro esattamente uguali

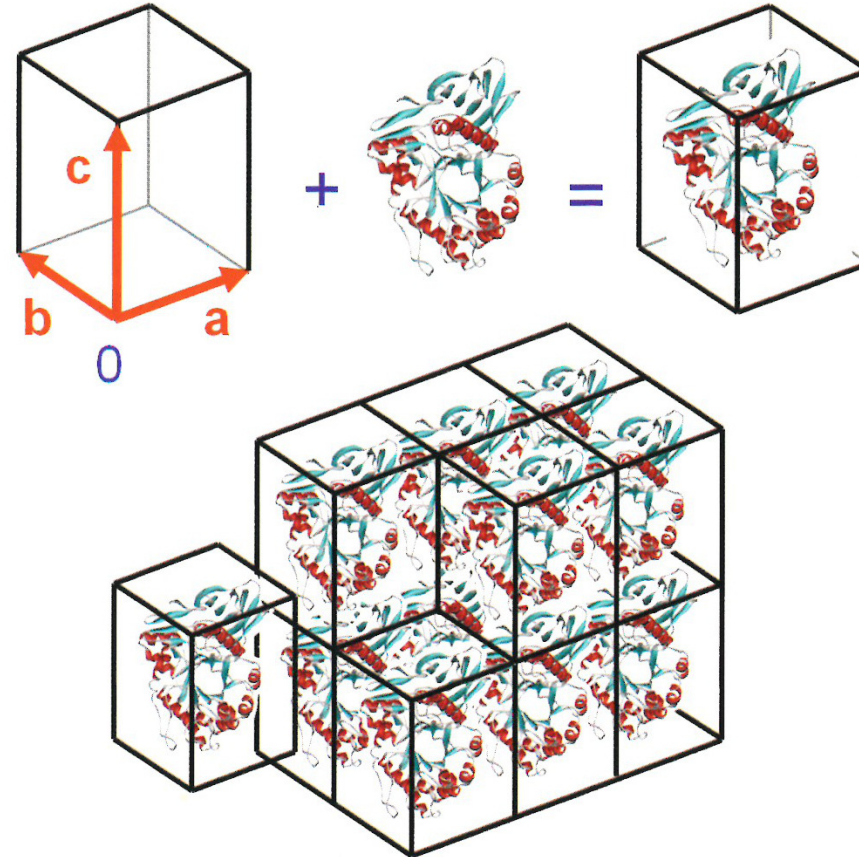


Il Cristallo

Unit lattice

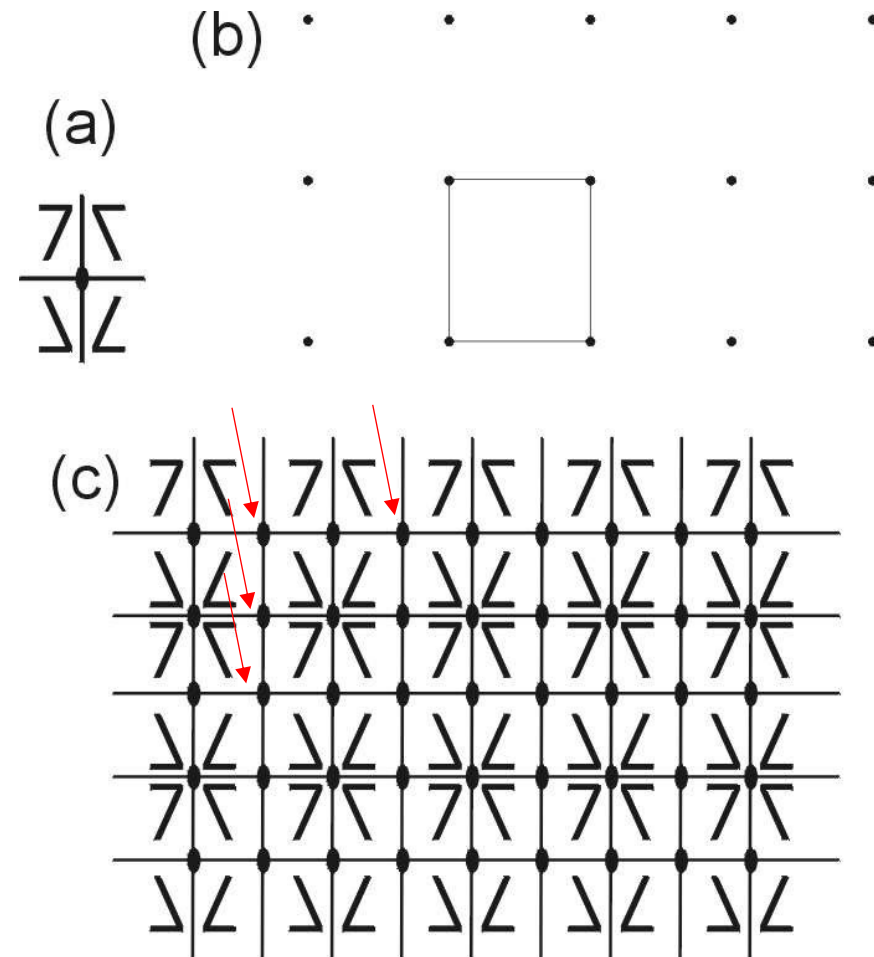
Motif

Unit cell



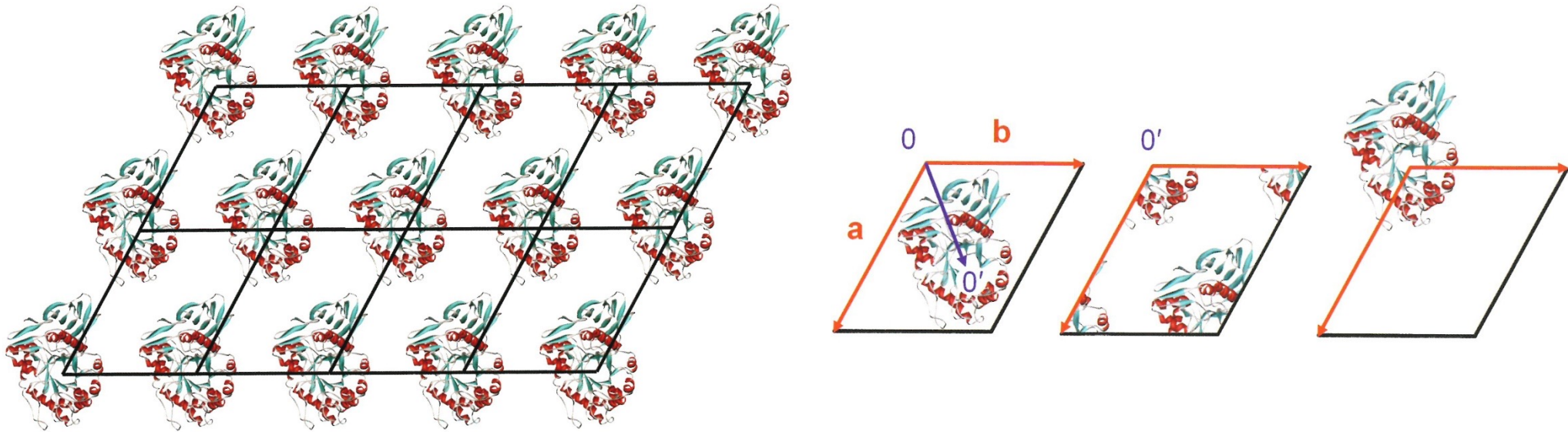
Simmetria dei Gruppi Spaziali

La combinazione di elementi di simmetria puntuali ed elementi di simmetria traslazionale genera nuovi elementi di simmetria, non presenti nella simmetria puntuale e traslazionale originaria



Esempio in 2 dimensioni: p1

Se una cella obliqua (in 2 dimensioni) viene combinata con il gruppo puntuale che non prevede altri operatori di simmetria al di fuori dell'identità, ovvero l'entità molecolare che si ripete nello spazio non mostra alcuna simmetria propria, abbiamo il più semplice dei gruppi spaziali bidimensionali (detto p1).



L'assenza di elementi di simmetria puntuale implica la mera ripetizione spaziale della molecola. In questo caso la scelta dell'origine del reticolo è assolutamente arbitraria.

Esempio in 2 dimensioni: p2

Se l'unità che si ripete per traslazione presenta una simmetria interna come un asse binario (rotazione di 180°) normale al piano, la situazione si complica.

Le 2 molecole sono perfettamente identiche!

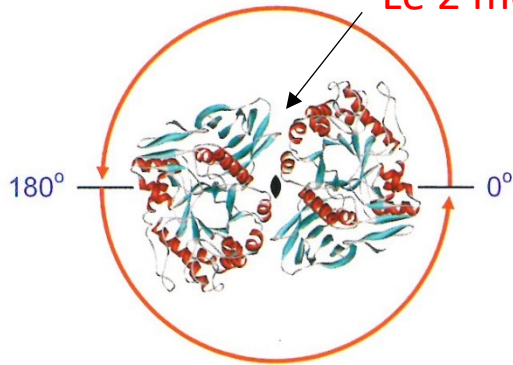
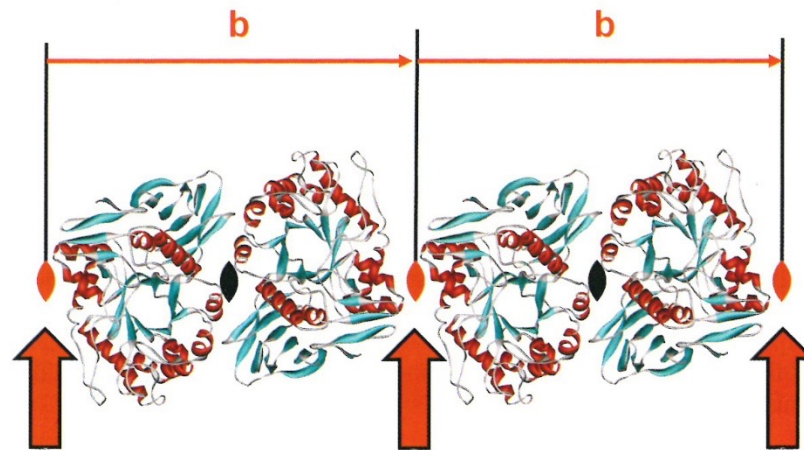
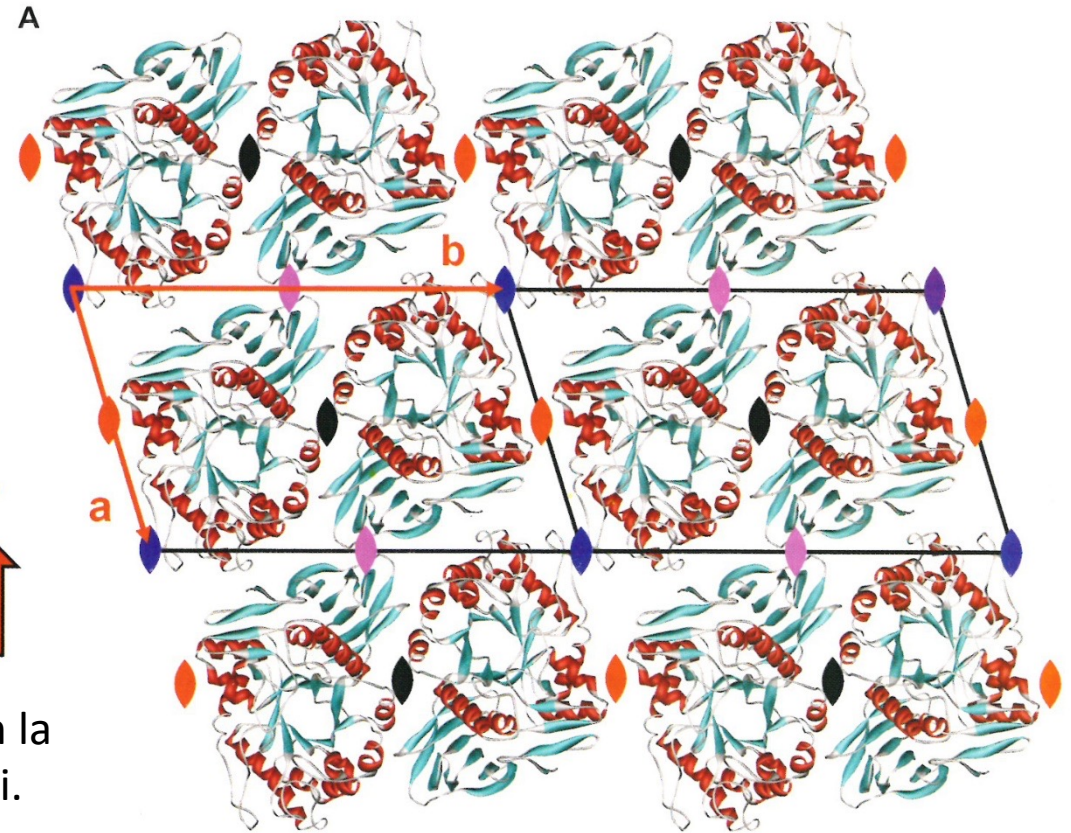


Figure 5-8 Two-fold rotation operation applied to a molecular motif. The 2-fold rotation axis is perpendicular to the paper plane, and its location is depicted by the black dyad symbol (◈). By definition, rotations are applied counterclockwise.



La combinazione di un asse binario con la traslazione, genera dei nuovi assi binari.



Esempio in 2 dimensioni: p4

La combinazione di un asse di rotazione, normale al piano e di ordine 4 (rotazione di 90°), con la simmetria traslazionale, pone un vincolo sulla lunghezza di a e b e sul loro orientamento. Infatti a e b devono essere uguali in lunghezza e ortogonali tra loro. Inoltre la combinazione dell'asse di ordine 4 con la simmetria traslazionale genera anche un asse di ordine 2.

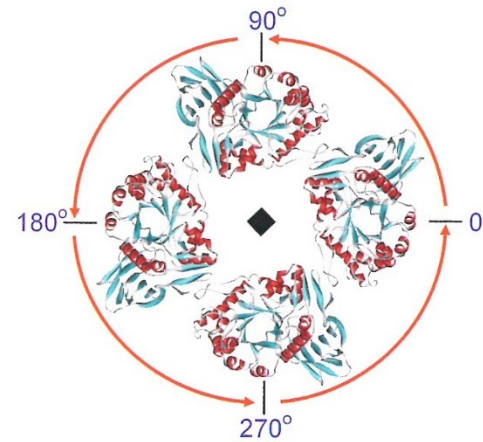
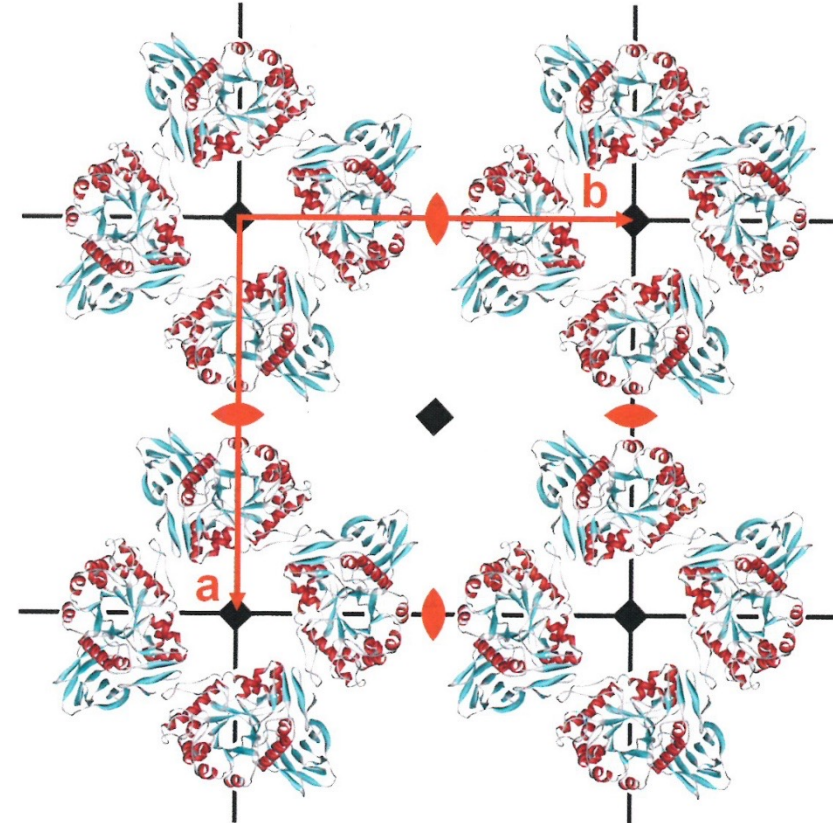


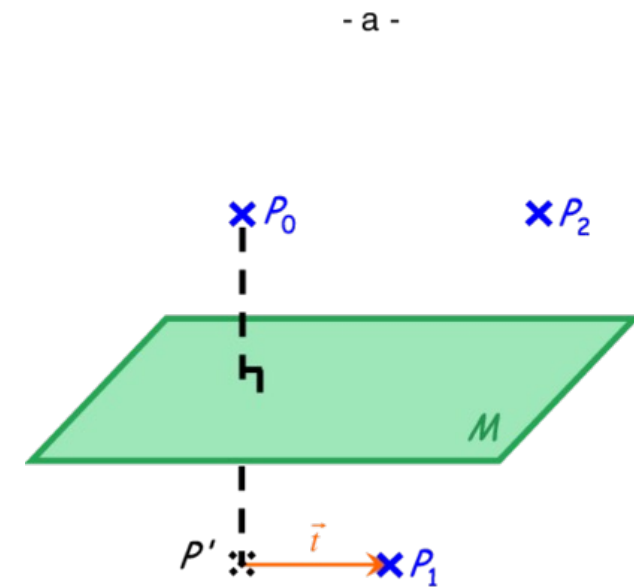
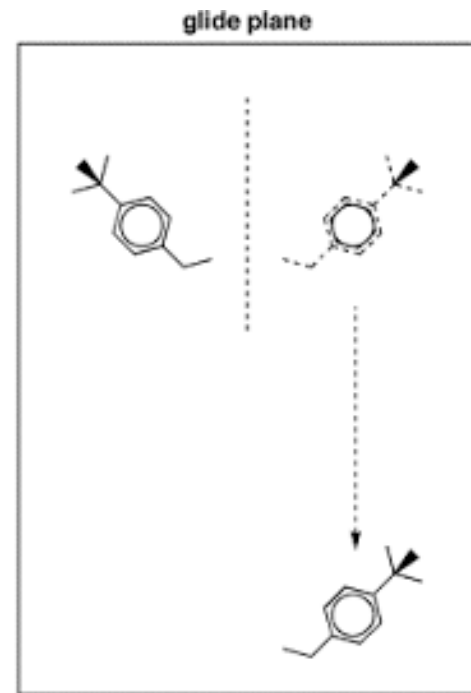
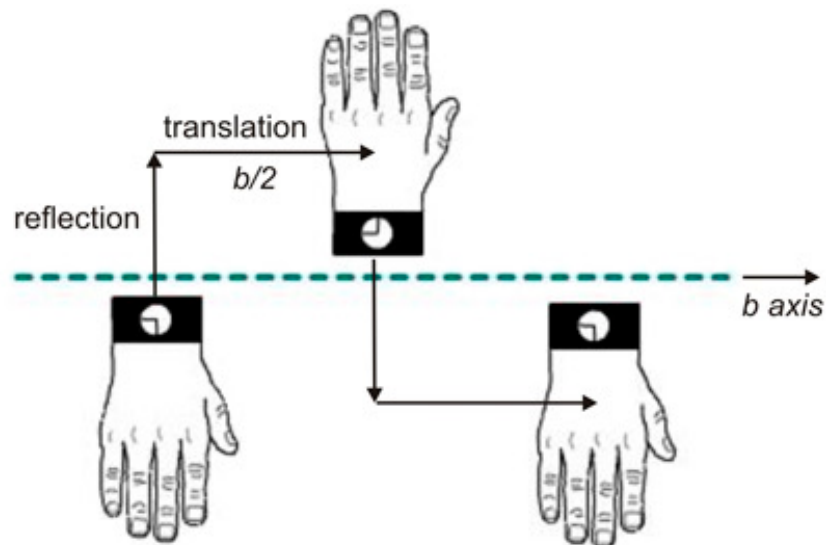
Figure 5-11 Rotation around a 4-fold rotation axis. The tetragonal unit cell is generated by rotation of the molecular motif around a 4-fold axis, depicted by the tetrad symbol (◆). Note that the 4-fold operation has generated a molecular assembly with a distinct solvent channel in the center in the direction of the 4-fold axis.



I gruppi spaziali in 3 dimensioni: slittopiani

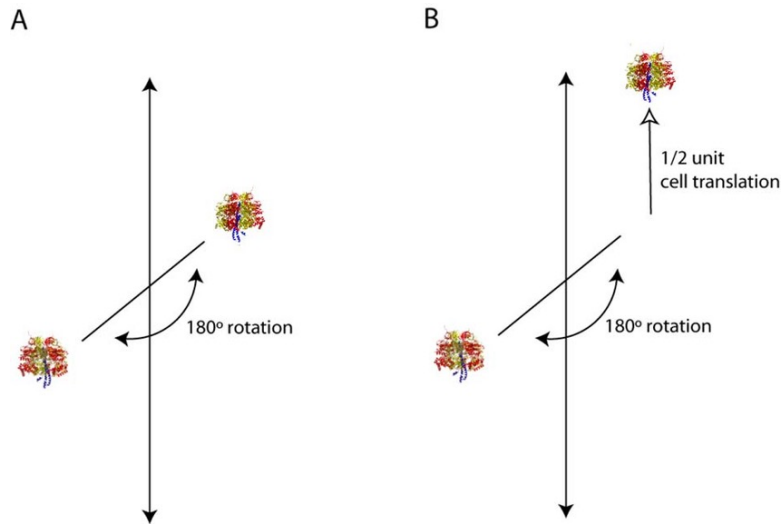
La combinazione di piani e assi di simmetria, con elementi di simmetria traslazionali, genera dei nuovi elementi di simmetria in cui un'operazione di simmetria puntuale (riflessione o rotazione) è combinato con una traslazione parallelamente al piano o lungo l'asse di simmetria.

Gli **slittopiani** o **glide planes**, sono piani di riflessione in cui l'elemento riflesso viene traslato di una certa quantità parallelamente al piano

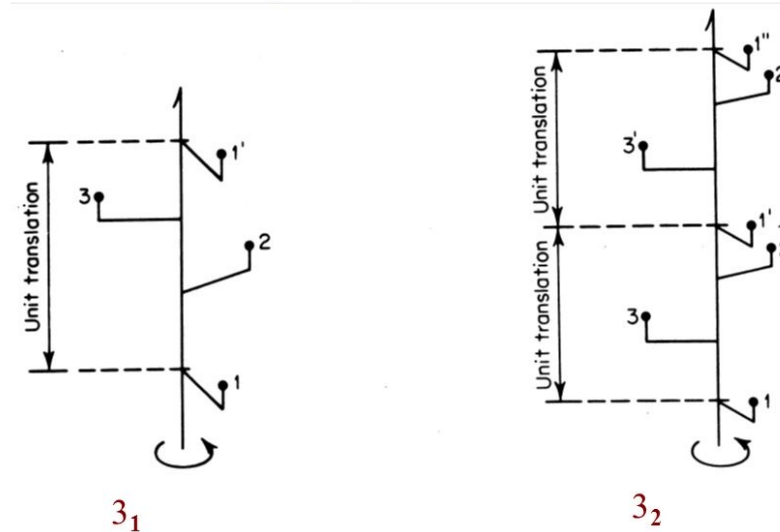


I gruppi spaziali in 3 dimensioni: Rototraslazioni

La combinazione di una rotazione con una traslazione lungo la direzione dell'asse definisce un **asse di rototraslazione (screw axis)**. La traslazione è pari ad una frazione del parametro reticolare: $1/n$, $2/n$, ..., $(n-1)/n$, dove n è l'ordine dell'asse (2,3,4 o 6).



Examples of Screw Axes



L'entità della traslazione, può definire un senso della rotazione: destrorso o levogiro, a seconda che si proceda dalla posizione di partenza a quella immediatamente più vicina, in senso orario o antiorario. Questi assi sono quindi **chirali**.

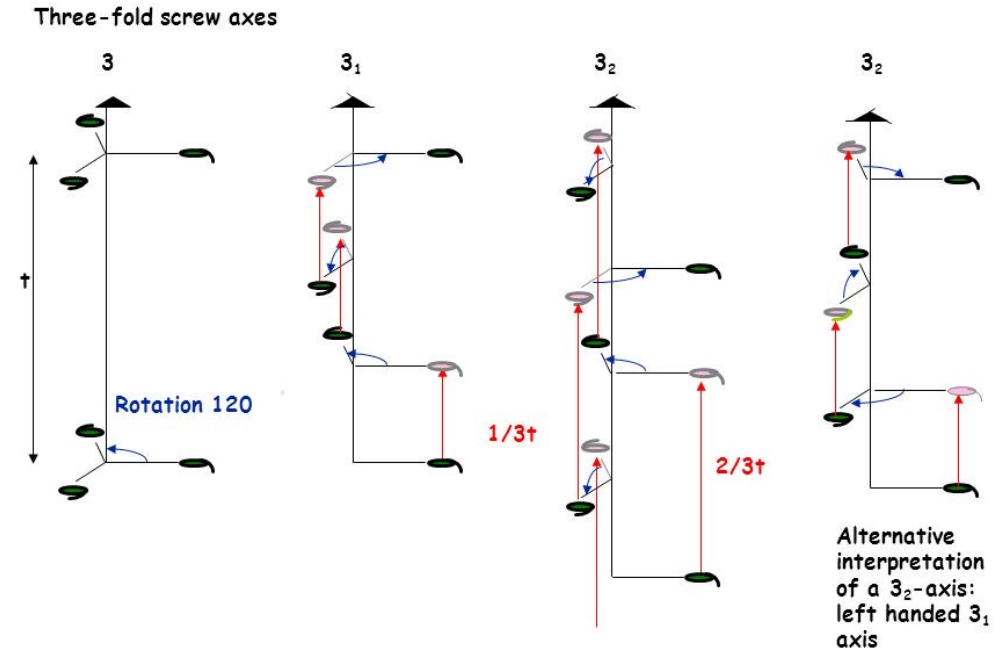
Assi 3_1 e 3_2

L'asse di rotazione con traslazione 3_1 , prevede una rotazione di 120° seguita da una traslazione, parallela all'asse, di $1/3$ del periodo di traslazione t (parametro di cella c nei sistemi trigonali e esagonali). La rotazione di 360° (destrorsa) è completata nell'ambito di un singolo periodo di traslazione t .

Nel caso dell'asse 3_2 , la traslazione è pari a $2/3$ del parametro di cella, questo vuol dire che la rotazione completa di 360° è completata dopo $3 \times \frac{2}{3} t$, ovvero dopo 2 periodi di traslazione t .

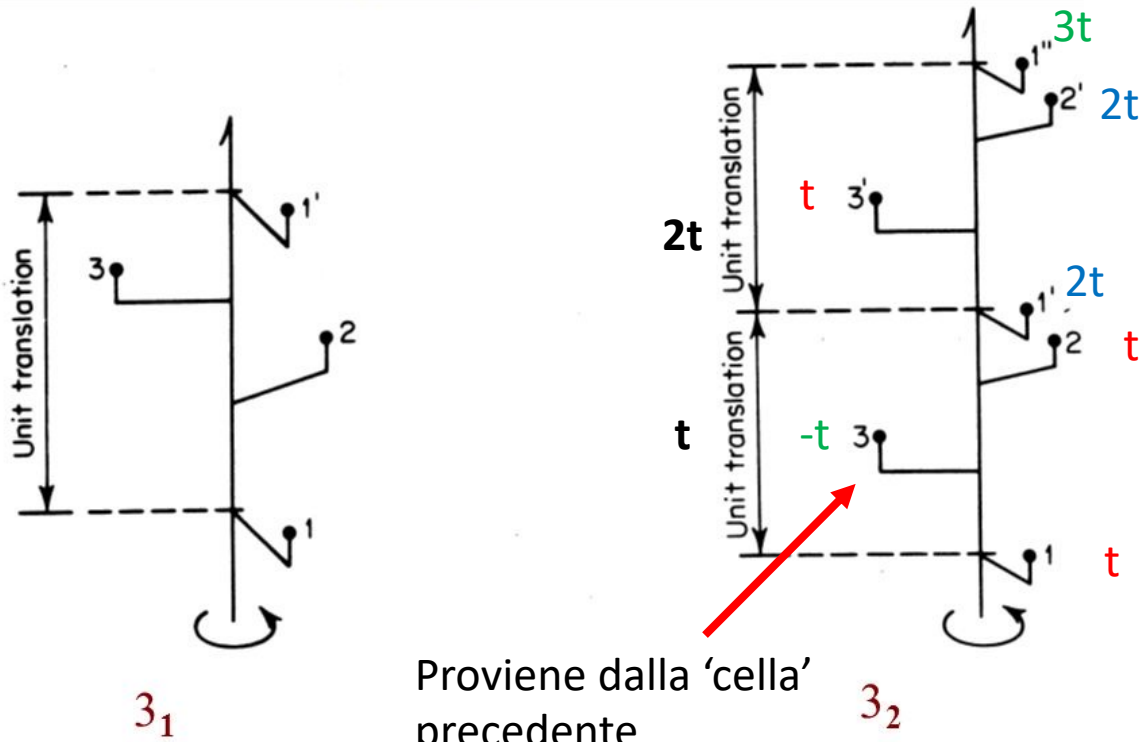
Per definizione di simmetria di traslazione, il sistema deve essere uguale a se stesso a seguito di una traslazione di periodo t , quindi l'effetto complessivo è quello di una rotazione 3_1

Screw axes II



Assi 3_1 e 3_2

Examples of Screw Axes



Proviene dalla 'cella'
precedente
(periodo $-t$)



I 230 gruppi spaziali

I gruppi spaziali nello spazio tridimensionale sono 230.

Esistono cioè 230 insiemi di operatori di simmetria e relative operazioni di simmetria, tra loro distinti e con simmetria crescente. Sono divisi secondo i 7 sistemi cristallini e quindi secondo i 14 reticoli di Bravais.

I diversi gruppi spaziali sono indicati da una sigla, che li identifica univocamente.

Crystal system	Example	Explanation
Triclinic	$P1, P\bar{1}$	Only center of inversion is possible
Monoclinic	$C2, P2_1/m$	Only twofold symmetry in one direction (y) is possible
Orthorhombic	$P222_1, Fdd2$	Twofold symmetry along x , then y , then z
Tetragonal	$P4_3, I4_1/amd$	Fourfold symmetry along z , then x (y), then xy diagonal
Trigonal	$P3_212, P\bar{3}m2$	Threefold symmetry along z , then x (y), then xy diagonal
	$R3, R\bar{3}2$	Threefold symmetry along space diagonal, then perpendicular to it
Hexagonal	$P6_2, P6/mcc$	Sixfold symmetry along z , then x (y), then xy diagonal
Cubic	$P2_13, F432$	Symmetry along x (y, z), then threefold space diagonals, then face diagonals

Crystal System	Axial length of Unit Cell	Inter axial angles
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \text{ and } \gamma = 120^\circ$

Gruppi spaziali e proteine

Le **proteine** e in generale le biomolecole, sono oggetti **chirali**. Per esempio le proteine sono costituite di L-aminoacidi e le eliche sono destrorse.

Un piano di riflessione o un centro di inversione hanno la capacità di invertire la chiralità di un oggetto asimmetrico, quindi nel caso di proteine, un piano di riflessione (o un centro di inversione) trasformerebbe gli L-aminoacidi in D-aminoacidi! Di conseguenza solo i gruppi spaziali privi di piani (semplici o glide) e centri di inversione sono compatibili con cristalli di molecole chirali. **Le proteine cristallizzano esclusivamente in uno tra i 65 gruppi spaziali privi di piani o centri di inversione.**

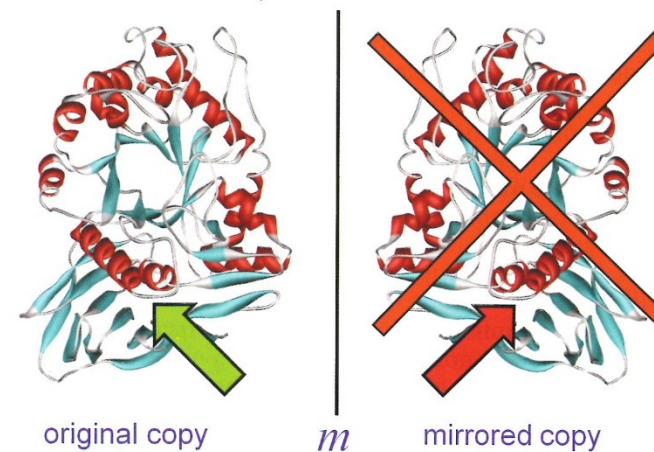
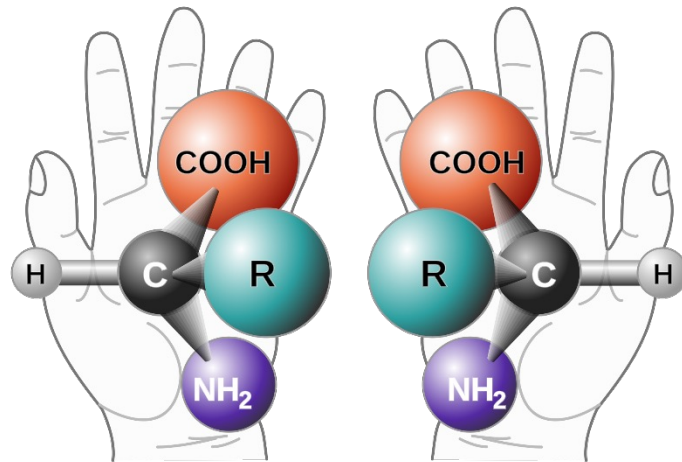


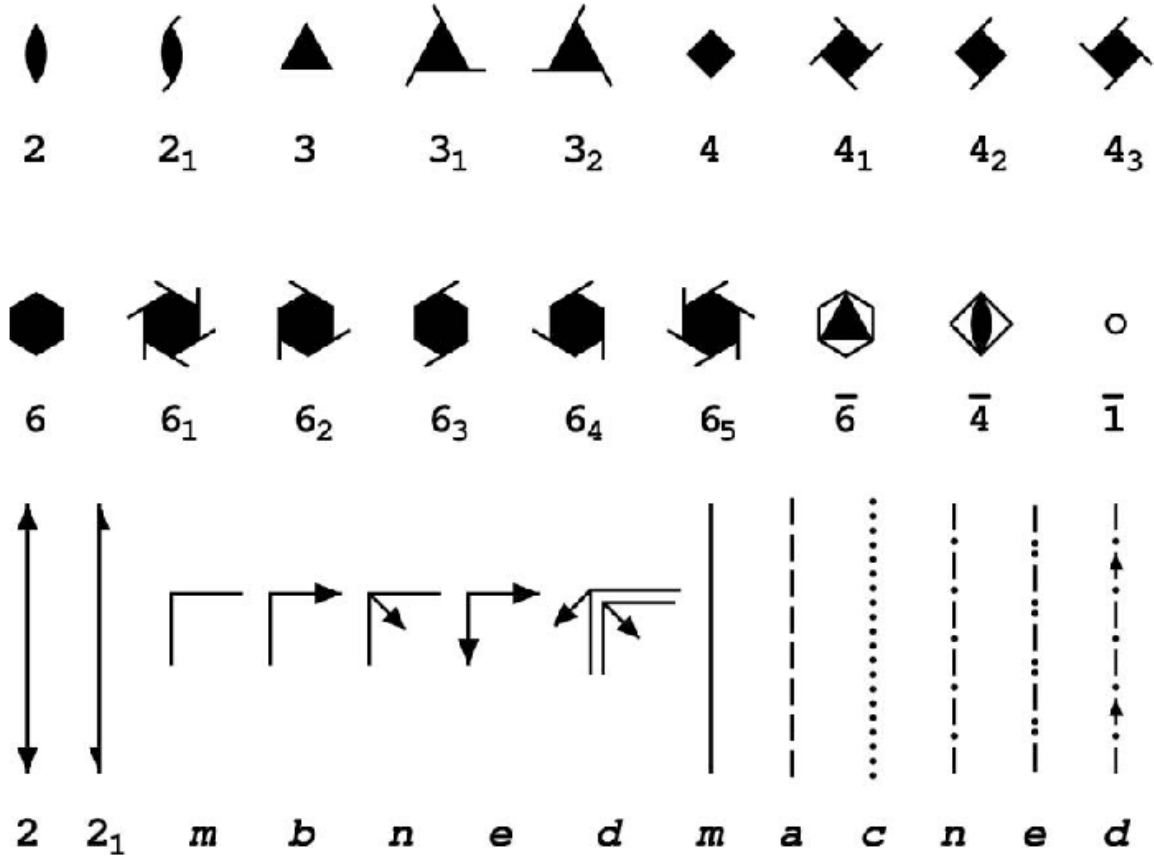
Tabelle Internazionali (Volume A)

I 230 gruppi spaziali, e anche molto altro, sono catalogati in un testo, che per ogni gruppo spaziale riporta:

- Gli operatori di simmetria (in forma grafica).
- Le posizioni equivalenti, ovvero le relazioni matematiche che permettono di determinare qualsiasi punto legato da simmetria al punto considerato.
- Le posizioni speciali ovvero le coordinate di quei punti (o insiemi di punti) in cui giacciono elementi di simmetria
- Le condizioni di estinzione: valori di **indici di Miller** per cui le intensità diffratte sono non nulle.

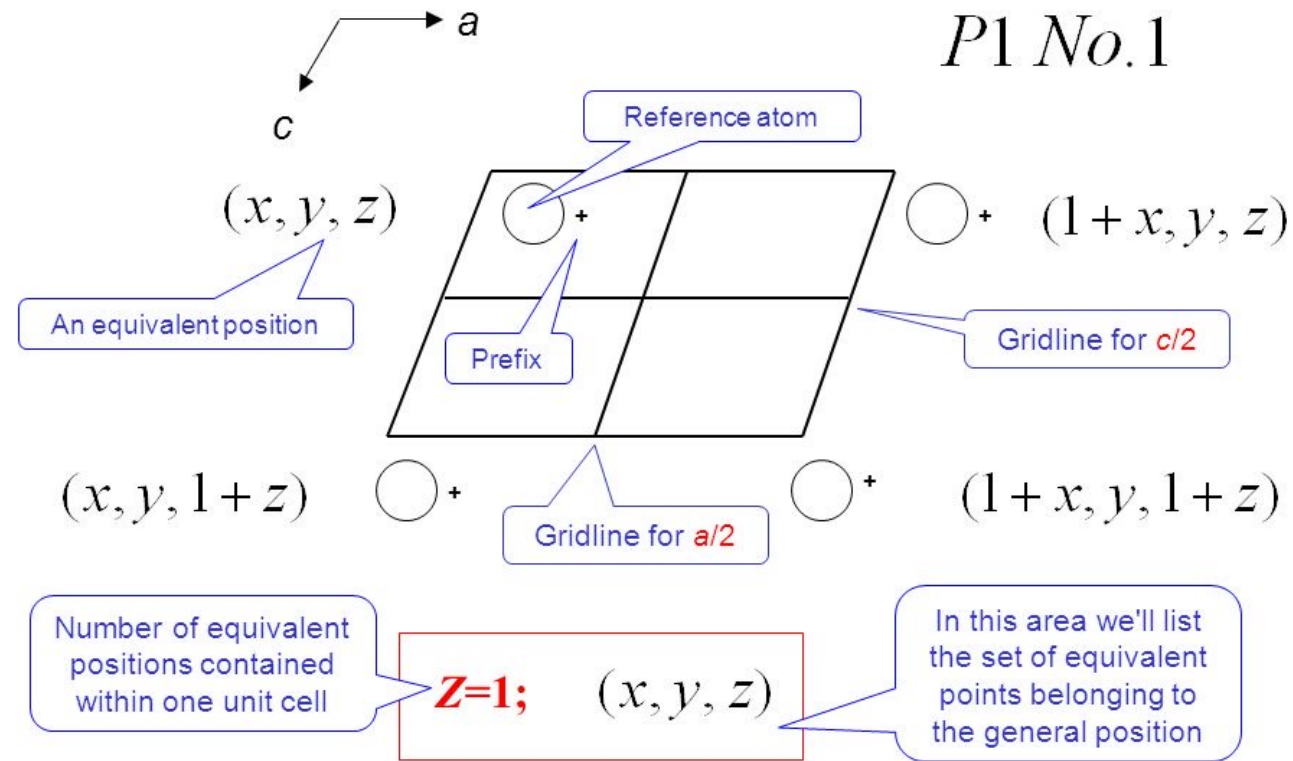
E molto altro...

Table Internazionali: simboli



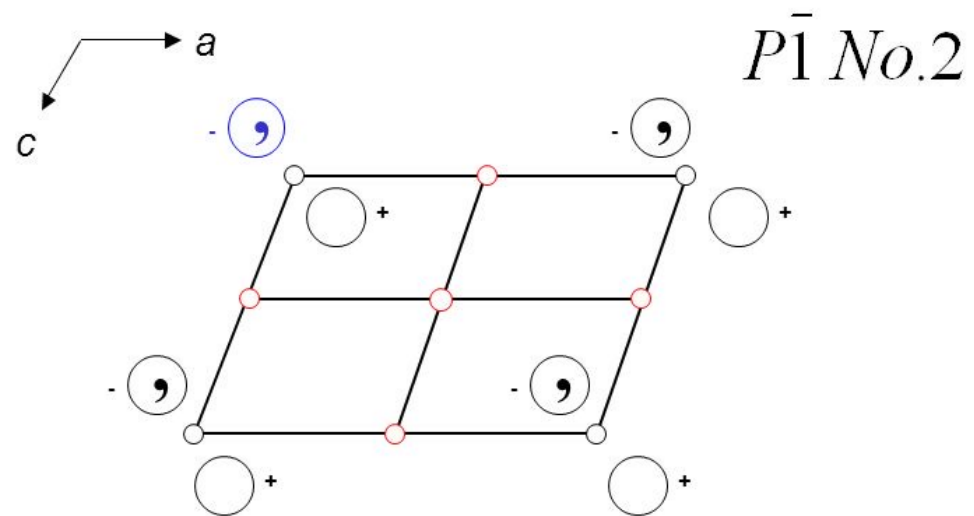
I vari elementi di simmetria, sono indicati con dei simboli ben precisi

Table Internazionali: esempio P1



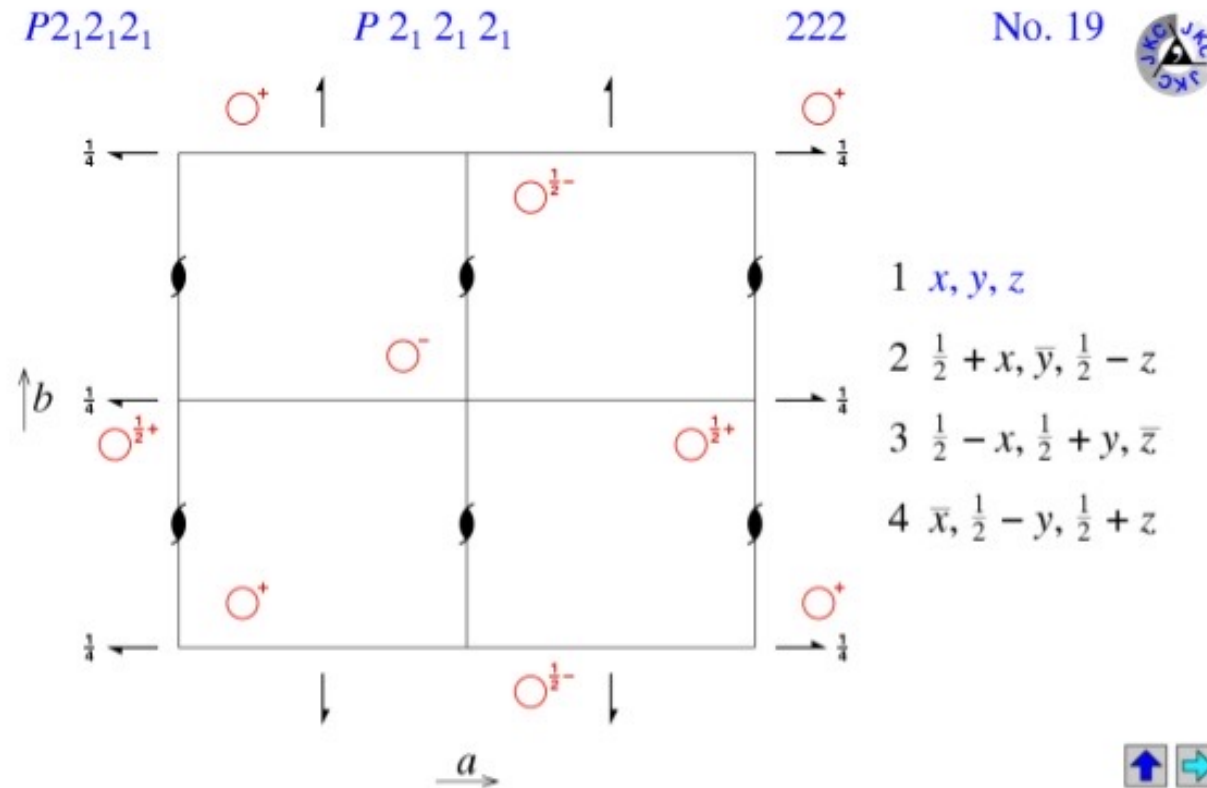
Tablelle internazionali: Esempio $P\bar{1}$

27



$$Z=2; \quad (x, y, z) \quad (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$$

Tablelle internazionali: esempio $P2_12_12_1$



Come indicare i gruppi spaziali

Nei lavori cristallografici è sempre indicato il gruppo spaziale come anche le dimensioni della cella unitaria e degli eventuali angoli

I gruppi spaziali sono indicati da una lettera maiuscola che indica il tipo di reticolo (primitivo, corpo centrato, facce centrate...) e da numeri e lettere minuscoli che indicano eventuali assi di simmetria e piani lungo le direzioni degli assi della cella o lungo diagonali della cella medesima. Nel complesso la sigla del gruppo spaziale indica in modo univoco la sua simmetria (desumibile dalle Tabelle Internazionali)

Es:

$P \bar{1}$ Gruppo spaziale triclinico con centro di simmetria (solo il Sistema triclinico non contiene assi di simmetria)

$C 2/m$ Gruppo spaziale monoclinico con asse di simmetria binario parallelo alla direzione b e con piano di simmetria perpendicolare all'asse di simmetria

$P 2_1 2_1 2_1$ Gruppo spaziale ortorombico con 3 assi di rototraslazione binario (rotazione 180° e traslazione lungo l'asse) paralleli alle tre direzioni della cella unitaria

Frequenza dei diversi gruppi spaziali

Le molecole possono cristallizzare in uno qualsiasi dei 230 gruppi spaziali, tuttavia si osserva che alcuni sono nettamente preferiti rispetto ad altri.

Nel caso delle macromolecole, i gruppi $P2_12_12_1$ e $P2_1$ sono i preferiti.

Il perché non è noto con certezza.

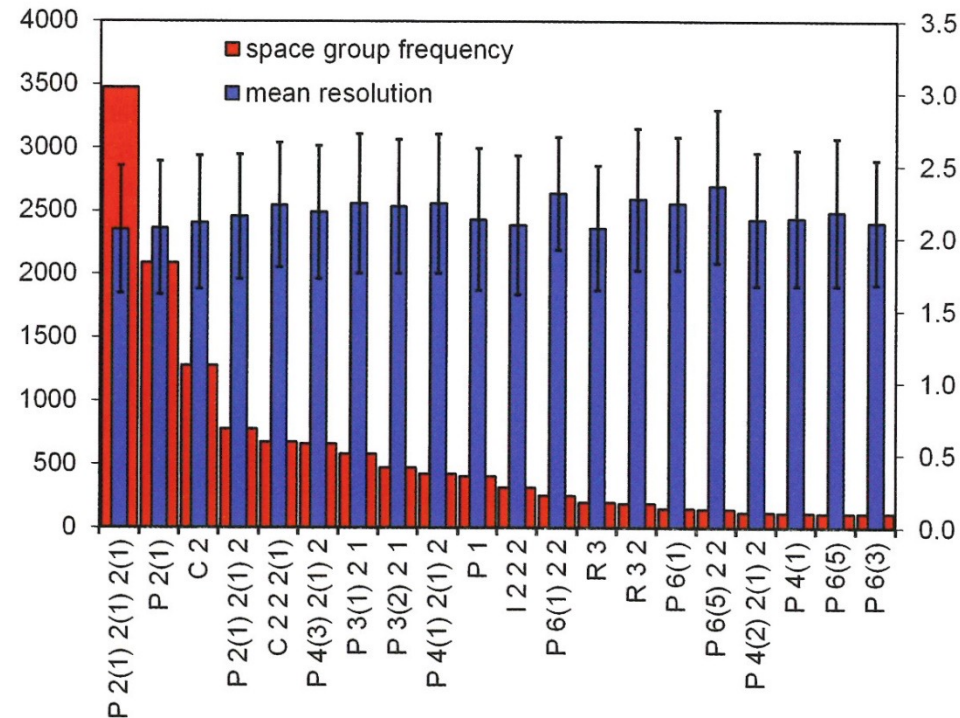


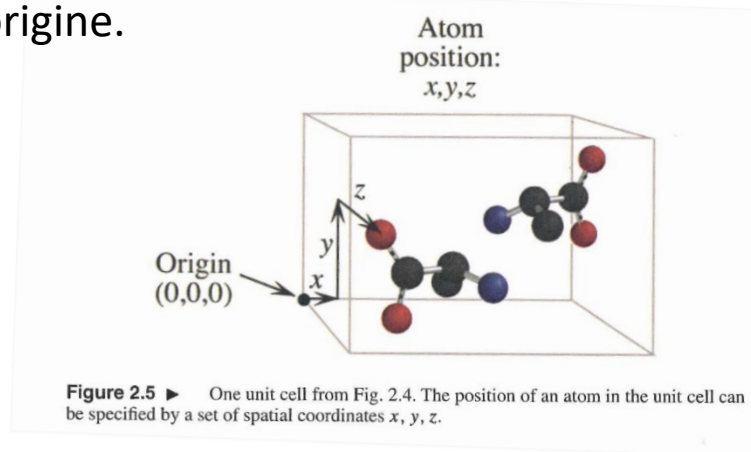
Figure 5-44 Space group preferences.

The distribution of space groups (red bars) and the mean reported resolution and its variance (blue bars, right-hand axis) of the corresponding structures are plotted for the 20 most frequent space groups from a non-redundant data set including both monomeric and oligomeric proteins.³ Nearly 90% of all structures crystallize in one of these 20 space groups. Note that no correlation exists between the observed maximum resolution and the frequency of a space group. Screw axis subscripts are printed in parentheses.

Geometria del reticolo cristallino

Il reticolo cristallino come sistema di riferimento

La scelta della cella unitaria, determina anche la scelta di un sistema di riferimento, **non necessariamente ortogonale**, come per le celle triclina ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) e monoclina ($\beta \neq 90^\circ$) e esagonale ($\gamma = 120^\circ$). Le coordinate di un punto qualsiasi all'interno della cella unitaria possono essere espresse come coordinate x, y, z riferite all'origine.



Talvolta si preferisce utilizzare le cosiddette *coordinate frazionarie*, dove si riportano i valori:

$$\frac{x}{|a|}; \frac{y}{|b|}; \frac{z}{|c|}$$

Un atomo contenuto nella cella unitaria avrà coordinate frazionarie comprese tra 0 e 1.

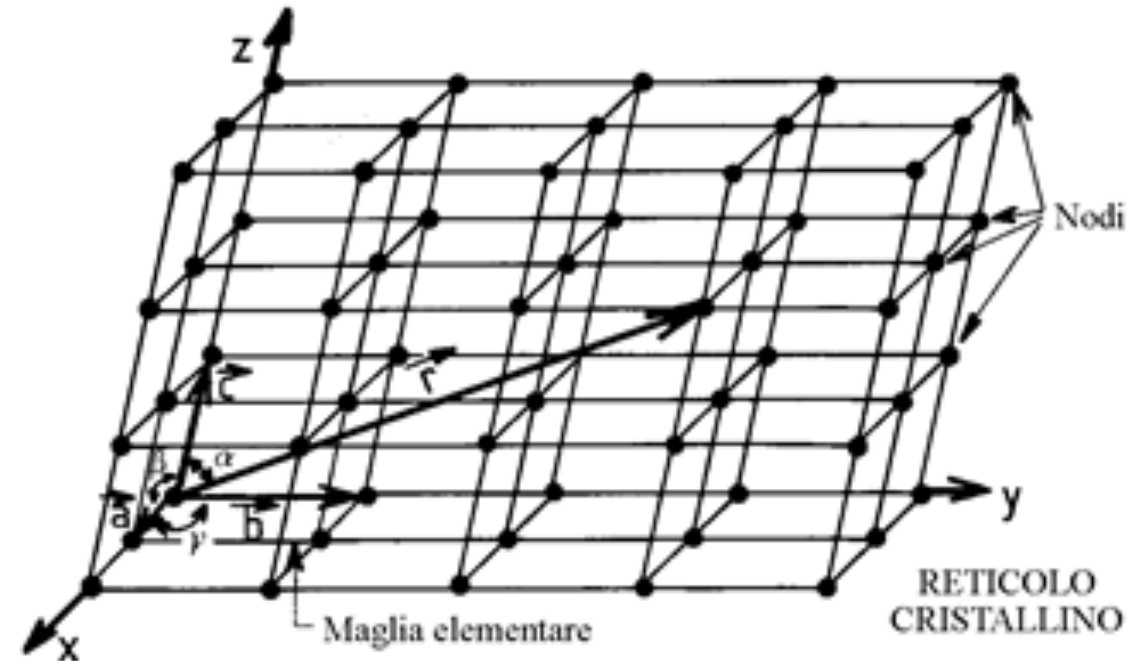
Il reticolo e i nodi del reticolo

Qualsiasi nodo del reticolo, ovvero qualsiasi punto che sia punto di giunzione di celle unitarie che si ripetono, può essere descritto come un vettore:

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

Dove \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} definiscono la cella unitaria

Un qualsiasi nodo del reticolo è quindi identificato da una terna di numeri interi (o semi-interi nel caso delle celle centrate).



Volume della cella elementare

Il volume della cella elementare è definito dal *prodotto misto*:

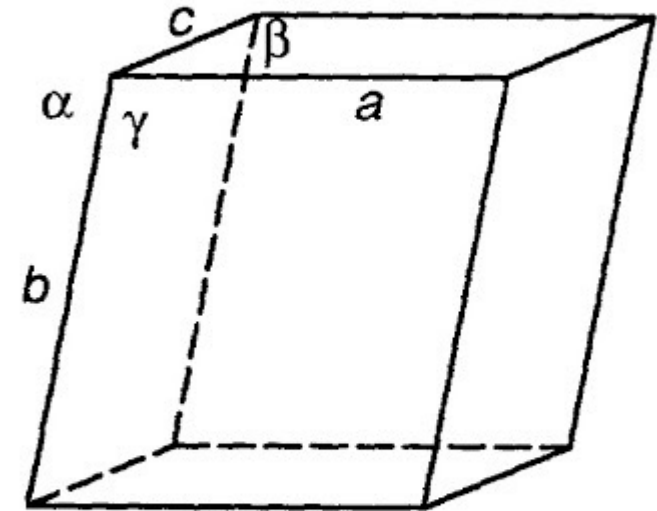
$$V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$$

Ovvero dal prodotto scalare e vettoriale tra i vettori che definiscono la cella unitaria.

Nel caso di assi tra loro ortogonali, semplicemente:

$$V = |a| \times |b| \times |c|$$

The Unit Cell



γ is the angle between a and b

β is the angle between a and c

α is the angle between b and c

Piani del reticolo cristallino

Così come abbiamo definito un generico vettore che identifichi un nodo del reticolo cristallino, possiamo definire un generico piano che abbia intersezione sugli assi pari a $h|a|$, $k|b|$ e $l|c|$, tali piani sono definiti da un equazione del tipo:

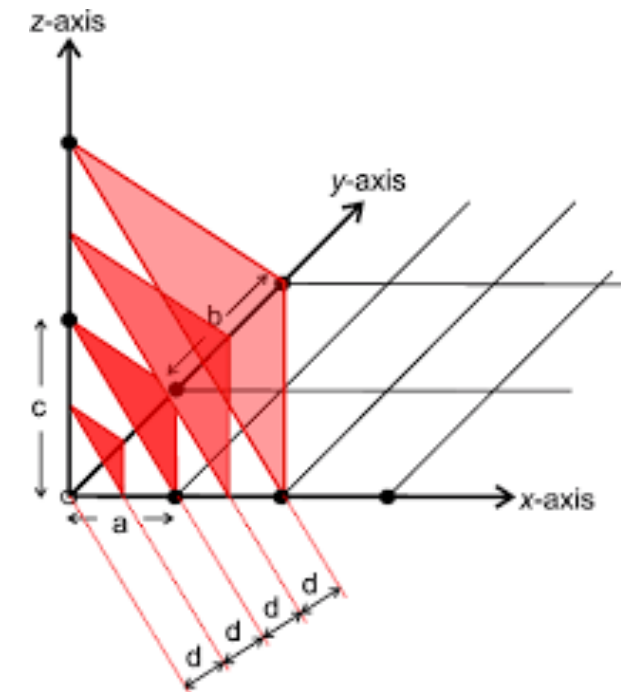
$$hx + ky + lz = m$$

Al variare di m (intero) abbiamo piani tra loro paralleli .
Questa equazione definisce quindi una **famiglia di piani** tra loro paralleli, ognuno equidistante dal piano successivo per una distanza pari a d_{hkl} detta **distanza interplanare**.

Nel caso di un reticolo cubico (a è il parametro della cella unitaria):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

La più piccola terna di numeri, primi tra loro, h, k, l , sono chiamati **indici di Miller**, e indicati come $(h\ k\ l)$ e definiscono univocamente una famiglia di piani cristallografici.



Indici di Miller e diffrazione

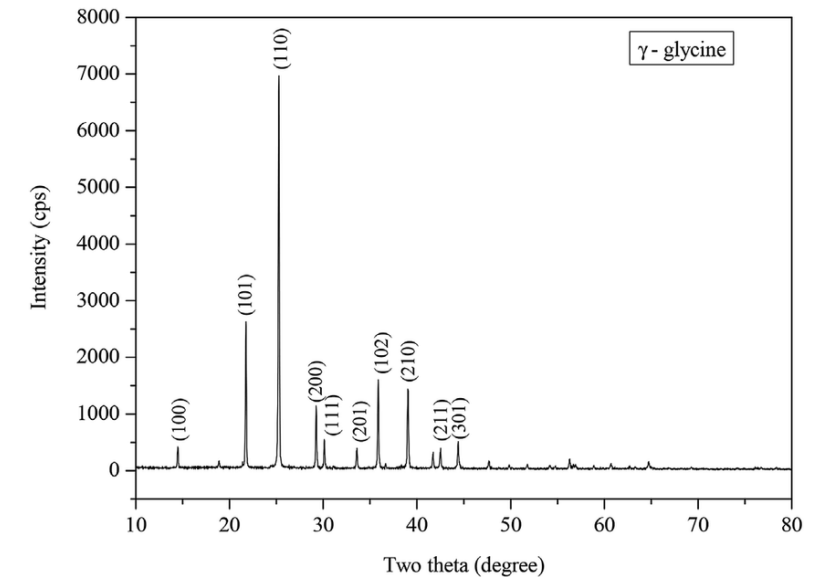
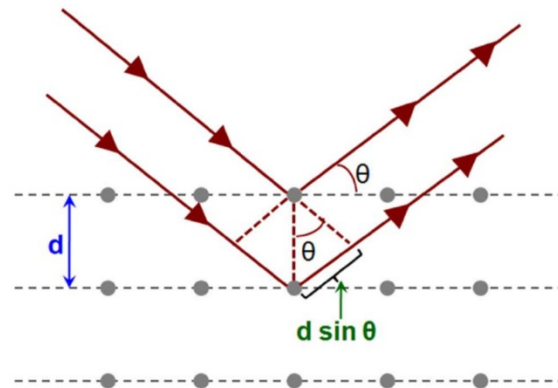
Bragg, descrisse il fenomeno della diffrazione dei raggi-X da parte dei cristalli come un fenomeno di riflessione da parte dei piani cristallografici.

Questa descrizione è alla base della famosa **Legge di Bragg** che stabilisce una relazione geometrica tra raggi diffratti da un cristallo e piani cristallini:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Dove:

- λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente
- d_{hkl} è la distanza tra i piani di una famiglia
- ϑ è l'angolo formato dalla radiazione incidente con la famiglia di piani



Il Reticolo Reciproco

Il Reticolo Reciproco

Matematicamente il reticolo reciproco si ottiene come **trasformata di Fourier del reticolo reale** (detto anche reticolo diretto, quello descritto fin ora).

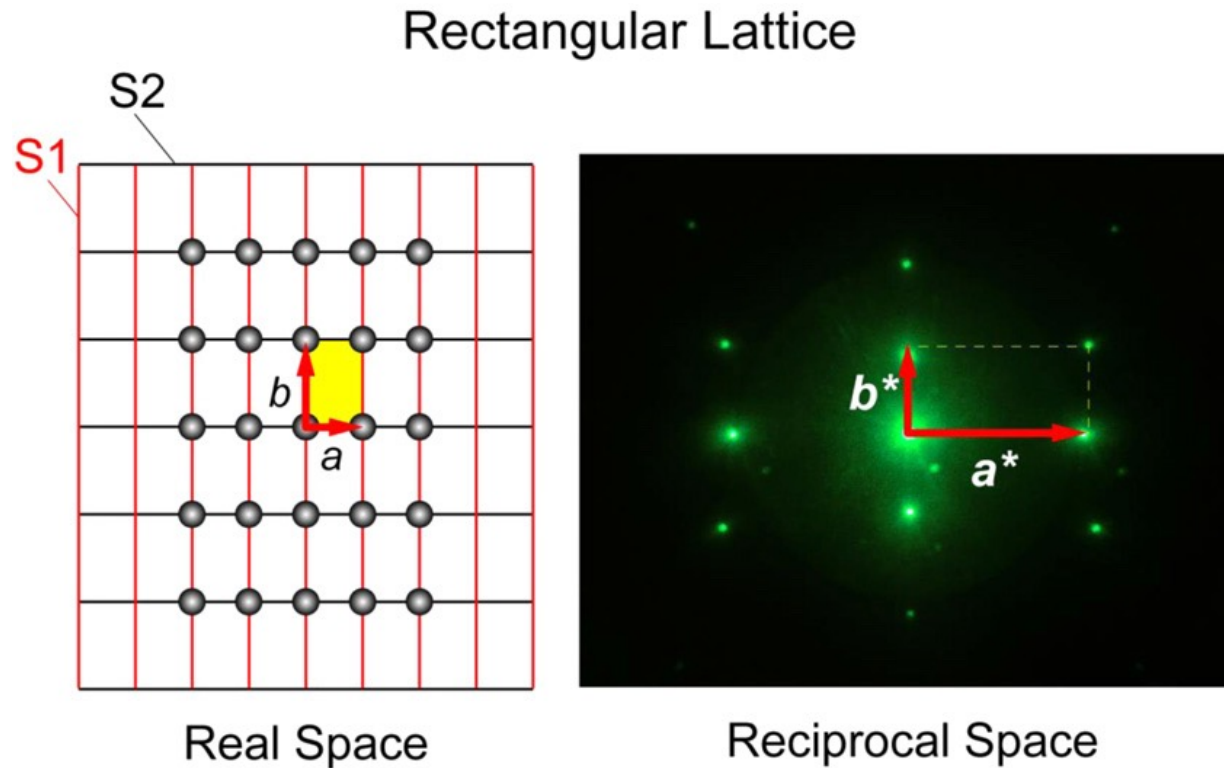
Così come la trasformata di Fourier ci permette di 'passare' dalla variabile tempo alla variabile frequenza, così mi permette di 'passare' dal reticolo reale al reticolo reciproco.



Con l'operazione contraria (Anti-trasformata) si passa dal reticolo reciproco a quello reale

Necessità del reticolo reciproco

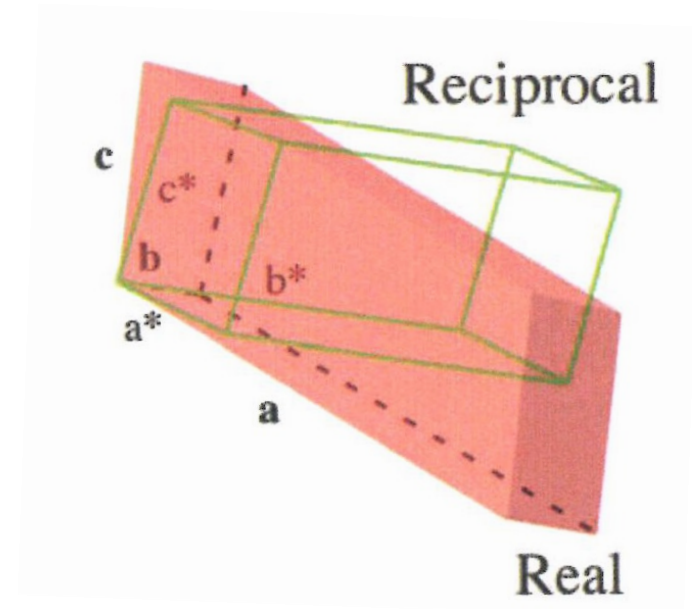
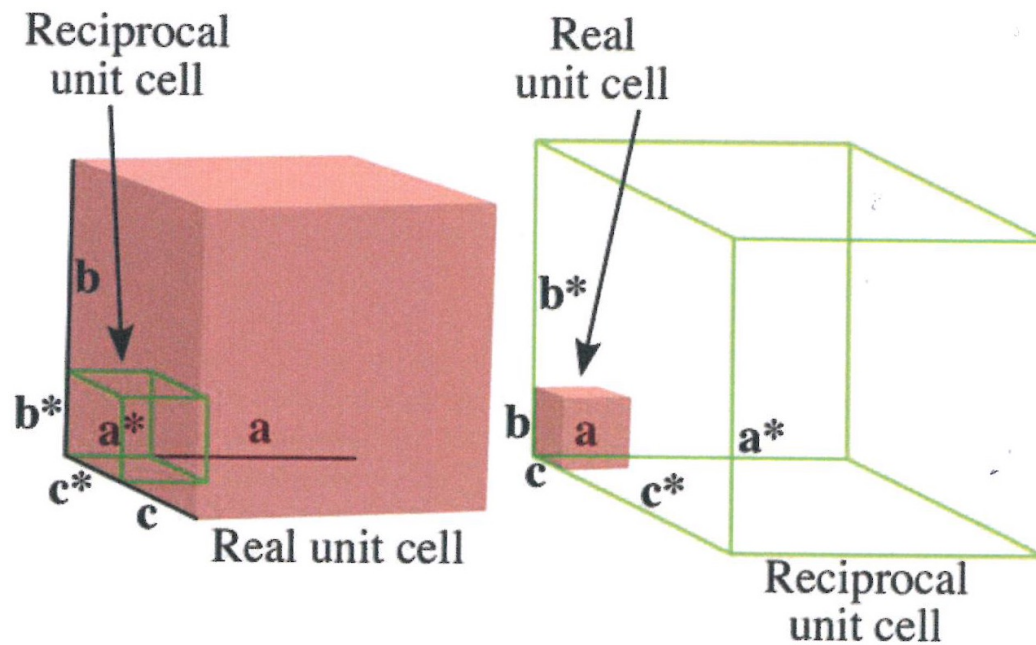
Un cristallo e il suo reticolo sono riferiti allo spazio reale. Il reticolo reciproco è un'astrazione matematica. **Il fenomeno fisico della diffrazione è descritto in modo più agevole nello spazio reciproco.**



Reticolo reciproco e reale

Il reticolo reciproco e quello reale sono legati da una proporzionalità inversa.

Nel passare dallo spazio diretto (reale) a quello reciproco il sistema cristallino non cambia, tuttavia per il sistema cubico, il reticolo di Bravais può cambiare (es: cubico facce centrate \rightarrow cubico corpo centrato)



Costruzione del reticolo reciproco

Sia dato un reticolo cristallino di tipo generico, a partire da questo è possibile definire un nuovo reticolo detto **Reticolo Reciproco**.

Il reticolo reciproco è caratterizzato anch'esso da tre vettori unitari indicati come \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* ed è definito tale che:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

e

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

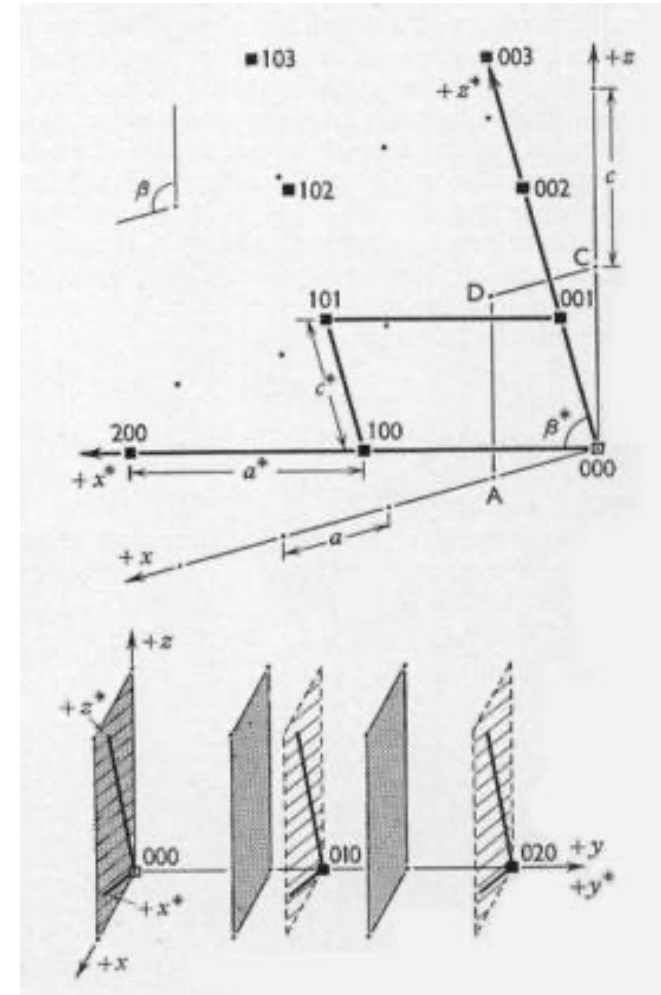
In un reticolo così definito è possibile costruire un vettore \mathbf{d}_{hkl}^* che avrà la forma:

$$\mathbf{d}_{hkl}^* = h\vec{\mathbf{a}}^* + k\vec{\mathbf{b}}^* + l\vec{\mathbf{c}}^*$$

e

$$\mathbf{d}_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$$

*I vettori nello spazio reciproco hanno sempre * come apice*



Reticolo reciproco e piani reticolari

Si può facilmente dimostrare che il vettore d_{hkl}^* è perpendicolare alla famiglia di piani reticolari identificati dalla terna dagli indici di Miller (h k l).

Invece di trattare intere famiglie di piani, si preferisce descrivere il fenomeno della diffrazione nello spazio reciproco. La terna (h k l) definirà sia la famiglia di piani nello spazio diretto (reticolo cristallino) che il vettore normale (perpendicolare) a detta famiglia di piani nello spazio reciproco.

Il poter utilizzare un singolo vettore per indicare una intera famiglia di piani, semplifica molto la trattazione teorica e matematica della diffrazione e la sua applicazione pratica.

Lo spazio reciproco è comunque un costrutto matematico, che useremo per 'convenienza'.

