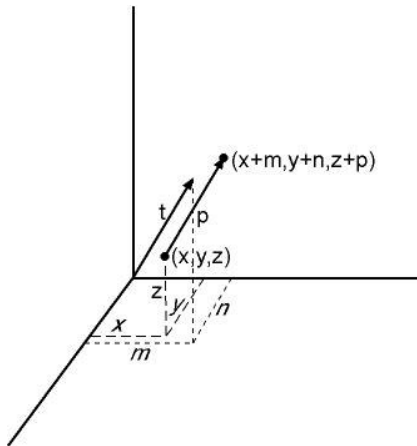


## SIMETRIA INFINITA

En considerar el cristall com un medi periòdic en el qual un grup d'òtoms (el motiu) es repeteix en les tres dimensions de l'espai, de manera que entre dos punts homòlegs de dos motius qualsevols es possible imaginar un vector translació, s'ha considerat el cristall com un medi infinit. La simetria d'aquest medi, periòdic i infinit ha de ser necessàriament diferent de la que s'ha estudiat pel cristall considerat com una massa homogènia (de propietats vectorials discontinües, cal recordar-ho), per be que compatibles entre elles. En aquest apartat s'estudiarà la simetria del model microscòpic del cristall, és a dir la simetria de les posicions dels àtoms.



### Translació

Entre els elements de simetria d'aquest medi apareix immediatament la translació com a característica del propi medi. I com a tal ha de ser considerada un dels elements de simetria. Aquest es representa per un vector (recordeu els primers capítols) que indica la direcció, el sentit i la magnitud de la translació.

Si el vector translació té per coordenades  $(m,n,p)$ , al aplicar aquest a un punt  $(x,y,z)$  quedarà com:

$$\vec{t}^{(m,n,p)}(x, y, z) \rightarrow (x + m, y + n, z + p)$$

### Eixos helicoidals

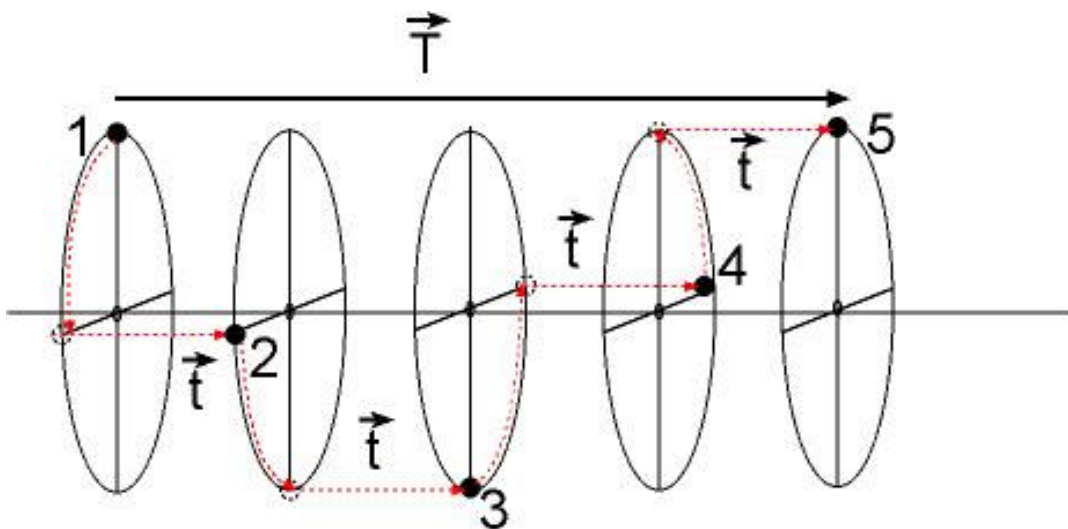
Són elements compostos de simetria resultat de combinar un eix de rotació amb una translació paral·lela a l'eix, l'operació dels quals consisteix en un

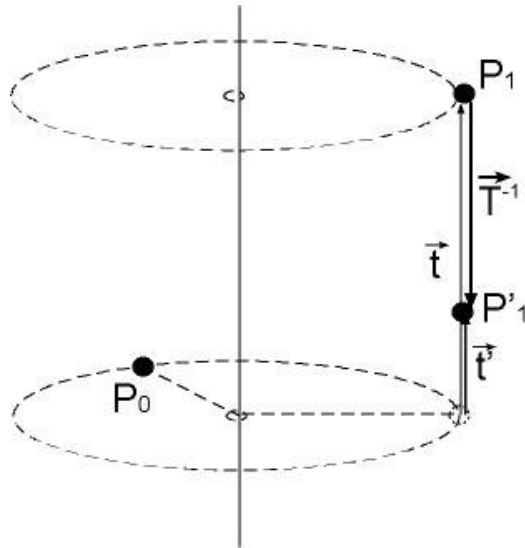
gir seguit d'una translació. Obviament, la translació associada a l'eix helicoidal ha de ser compatible amb la translació del cristall paral·lela a l'eix (que és, cal recordar-ho, element de simetria del cristall). Això implica que per un eix helicoidal d'ordre  $n$ , després de  $n$  operacions sobre un punt, aquest quedi con si se li hagués aplicat la translació del cristall paral·lela a l'eix (o un múltiple d'aquesta). És a dir, que s'ha de complir que

$$n\vec{t} = k\vec{T} \quad (1)$$

essent  $n$  l'ordre del l'eix,  $t$  la translació associada a l'eix,  $k$  un nombre enter i  $T$  la translació del cristall paral·lela a l'eix. Gràficament es pot representar de la següent manera:

A la següent figura s'ha representat els moviments sobre un punt 1 d'un eix helicoidal d'ordre 4, amb una translació associada  $t$ . Del punt 1 es passa al 2, i d'aquest al 3, i així successivament, de manera que després de quatre operacions, els punts 1 i 5 estan relacionats per la translació del cristall  $T$ , paral·lela a l'eix.





S'ha de complir que  $t$  sigui més petita que  $T$ . Si fos  $t > T$ , i s'admet que  $T$  és un element de simetria del reticle, es genera una translació  $t' < T$ , com es demostra a la següent figura.

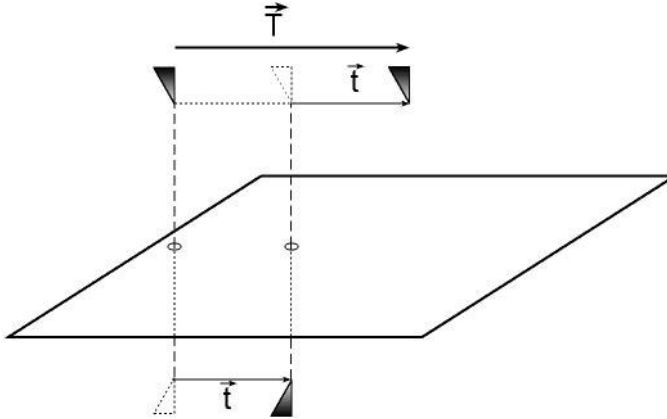


Sigui  $T$  la translació del cristall paral·lela a l'eix helicoidal, i es suposa una translació associada a l'eix  $t > T$ . Si s'aplica l'operació de l'eix al punt  $P_0$ , el simètric és el  $P_1$ . Com que  $T$  és un elements de simetria del cristall, a  $P_1$  se li pot aplicar  $T^{-1}$ , i apareix el punt  $P'1$ , que està

relacionat amb el  $P_0$  per l'eix helicoidal amb una translació  $t' < T$ .

Per tant, de l'expressió (1), si  $t < T$ , es dedueix que  $0 \leq k < n$ , i per tant queden limitats els possibles eixos helicoidals, la notació dels quals és  $n_k$ , segons la següent taula:

ordre (n)	k	t	notació
2	1	$\frac{1}{2}\vec{T}$	$2_1$
3	1, 2	$\frac{1}{3}\vec{T}, \frac{2}{3}\vec{T}$	$3_1, 3_2$
4	1, 2, 3	$\frac{1}{4}\vec{T}, \frac{2}{4}\vec{T}, \frac{3}{4}\vec{T}$	$4_1, 4_2, 4_3$
6	1, 2, 3, 4, 5	$\frac{1}{6}\vec{T}, \frac{2}{6}\vec{T}, \frac{3}{6}\vec{T}, \frac{4}{6}\vec{T}, \frac{5}{6}\vec{T}$	$6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$

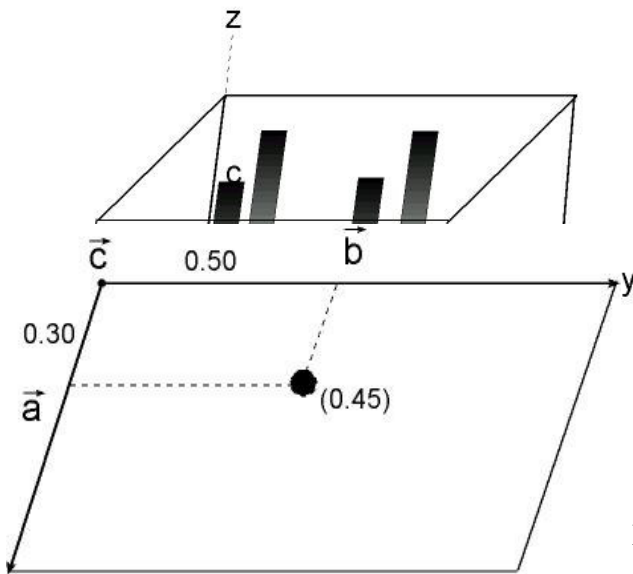


### Plans de lliscament

Són operacions complexes de simetria que impliquen una reflexió en una pla, seguida d'una translació paral·lela al pla, que és  $\frac{1}{2}$  o  $\frac{1}{4}$  d'alguna de les translacions paral·leles al pla.

Les notacions que s'utilitzen fan referència a la direcció de la translació associada al pla, com s'indica a la taula següent.

notació	$\mathbf{t}$	orientació possible
a	$a/2$	(001), (010)
b	$b/2$	(001), (100)
c	$c/2$	(100), (010)
n	$(a/2+b/2), (a/2+c/2), (b/2+c/2)$	(001), (010) i (100), respectivament
d	$a/4+b/4, a/4+c/4, c/4+b/4$	

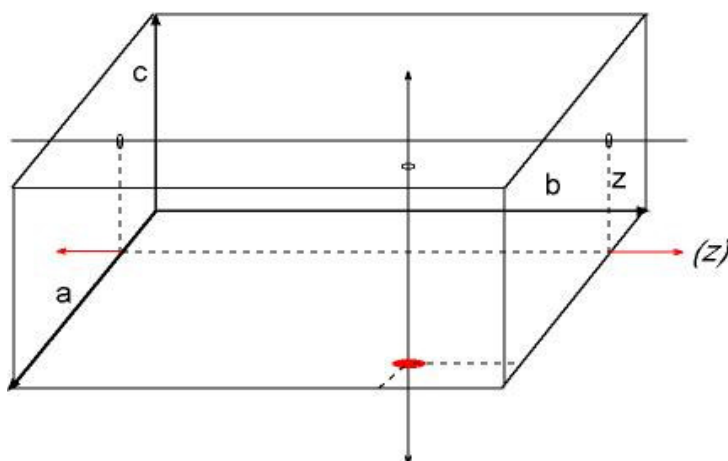


### Representació gràfica

En simetria espacial es sol projectar el contingut (real -àtoms- i ideal -simetria-) de la cel·la fonamentals sobre una de les cares d'aquesta, normalment la (001), és a dir la formada per a i b, seguint la direcció de c. D'aquesta manera tot el volum de la cel·la queda projectat a l'interior del paral·lelogram que defineixen a i b, mentre que el vector c queda projectat com un punt.

Les coordenades que s'utilitzen són parcials, és a dir, les coordenades relatives prenent a, b i c com unitat en cada cas.

Així, un punt de coordenades (0.3, 0.5, 0.45) com el que s'ha projectat a la figura està a  $0.30 \cdot a$ ,  $0.50 \cdot b$ , i  $0.45 \cdot c$ . A la projecció les coordenades x i y es poden llegir sobre els eixos, la coordenada z cal especificar-la al costat de l'element projectat. Normalment, si és zero no s'indica i es dona per sobreentès.

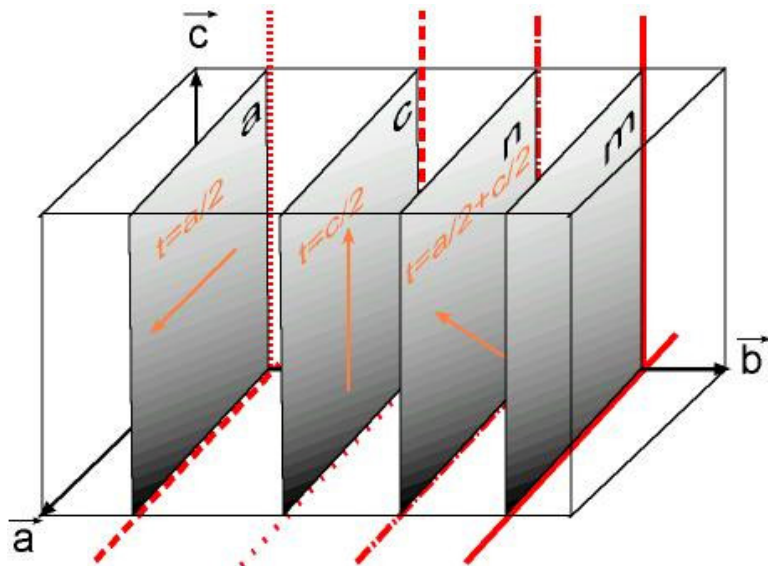


Per projectar un eix, si està en la direcció de c es representa com un punt, en el qual s'ha d'indicar el tipus d'eix d'acord amb les notacions normalment utilitzades. Si l'eix és paral·lel al pla de projecció, queda com una línia, en la

qual s'indica el tipus d'eix i l'alçada (la coordenada z) a la que es troba l'eix.

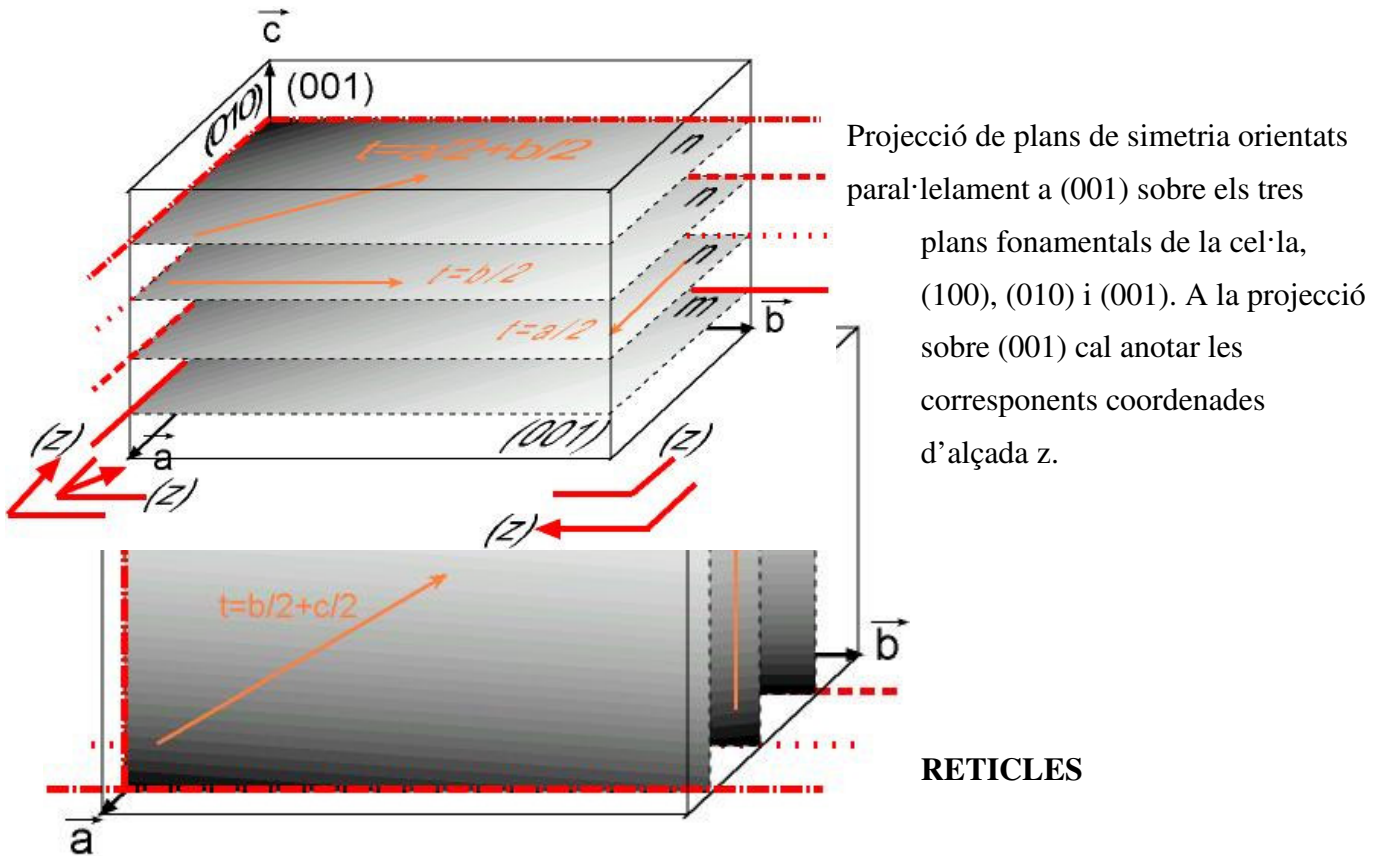
Els plans de simetria es projecten de la mateixa manera, però el resultat és, o bé una línia, o bé ocupen la totalitat del paral·lelogram de projecció (la cara  $a$ - $b$ ). En cada cas cal utilitzar una simbologia que indiqui clarament i inequívocament quina és la translació associada al pla. És a dir, cal indicar si es tracta d'un pla  $a$ ,  $b$ ,  $c$  o  $n$ . Per això s'usen els símbols tal com s'indica a les següent figures, en les qual s'ha representat les projeccions imaginàries (els plans no poden tenir existència tan com han estat representats) de diversos plans de simetria (reflexió i lliscament) paral·lels a  $(100)$ ,  $(010)$  i  $(001)$ , respectivament.

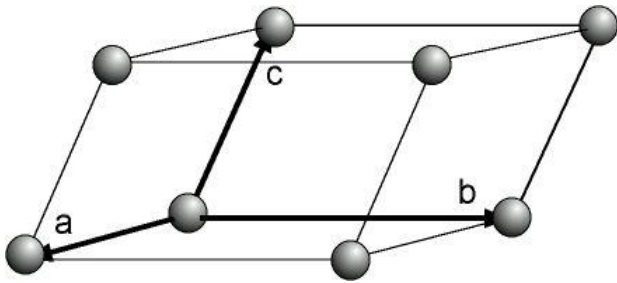
Els plans  $m$  sempre es representen amb una línia contínua, excepte quan es projecten sobre la totalitat del pla de projecció, mentre que els altres es representen de manera diversa segons sigui el pla en el qual es projecten. A les figures següents hi ha la projecció de plans amb orientacions diverses sobre diversos plans de la cel·la fonamental.



Projecció de plans de simetria orientats paral·lelament a  $(100)$  sobre els plans  $(001)$  i  $(010)$ .

Projecció dels plans de simetria orientats paral·lelament a (010), sobre els plans (100) i (001).





En definir microscòpicament el cristall es van deduir uns vectors fonamentals (els més petits possibles que permeten expressar qualsevol altre com a combinació lineal d'ells), que alhora configuraven una cel·la fonamental (veure capítol de periodicitat).

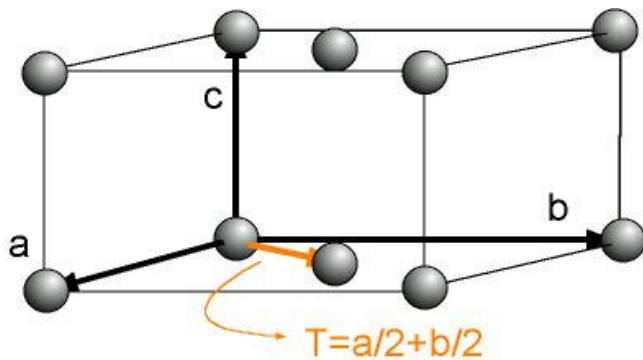
Les cel·les fonamentals poden tenir diverses formes i mides, i es caracteritzen pels tres vectors fonamentals  $a$ ,  $b$  i  $c$ , i els angles que formen entre ells  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Segons els mòduls relatius dels tres vectors i dels angles entre ells, la cel·la té una o altre simetria. Seguidament s'estudiaran les possibles cel·les fonamentals en funció d'aquests paràmetres i es classificaran d'acord amb la seva simetria en algun dels set sistemes crist·lins.

A més a més, cal assenyalar la possibilitat d'utilitzar cel·les múltiples quan la distribució de nusos així ho aconselli, especialment per una millor claretat de visualització de la seva simetria.

La cel·la, tal com s'ha definit fins ara és una cel·la **simple**, formada per nusos en cada un dels seus vèrtex, i per tant amb una multiplicitat igual a  $u$ . Si s'avalua quants nusos hi ha a l'interior de la cel·la representada a la figura, s'arribarà a la conclusió que la contribució de cada un dels vuit que hi ha als vèrtex suma la unitat.

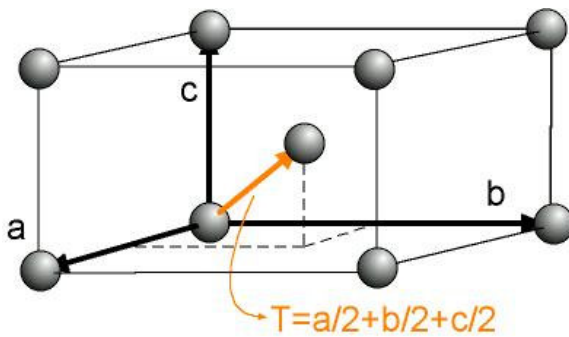
Però s'admetrà l'existència de cel·les **múltiples**, és a dir cel·les que contenen més d'un nus, i que per tant, els vectors que les defineixen no són necessàriament els més petits possibles, la qual cosa porta a l'existència de vectors translació del reticle a l'interior de la cel·la. Aquests en són alguns exemples.





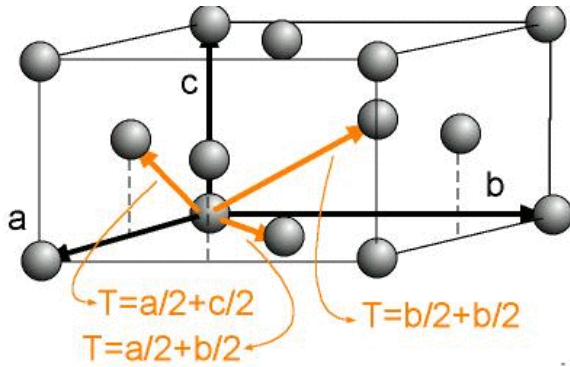
Cel·la C:

Aquesta cel·la té nusos als vèrtex, però també a les posicions  $(0.5, 0.5, 0)$ , és a dir al centre de la cara definida per  $a$  i  $b$ ,  $(001)$ . Aquesta és una cel·la múltiple, que s'anomena C, i la seva multiplicitat és dos: un nus corresponent a les fraccions dels que ocupen els vèrtex, i un altre a les dues meitats dels que centren les cares  $(001)$  de la cel·la. Igualment es podrien definir cel·les múltiples A i B, amb nusos als centres de les cares corresponents.



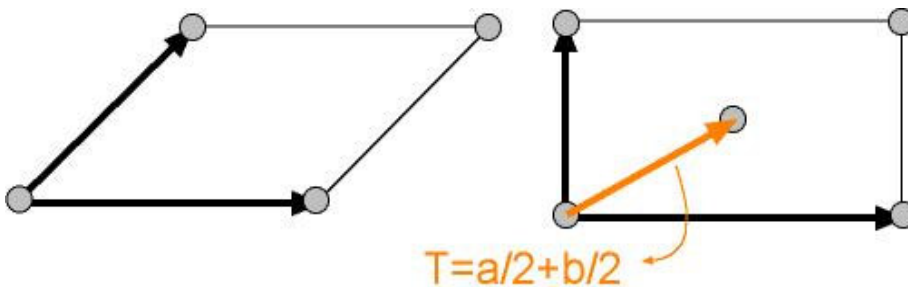
Cel·la I

Cel·la amb nusos als vèrtex i un altre nus en posició  $(0.5, 0.5, 0.5)$ , la qual cosa implica l'existència d'un vector translació del reticle que va desde  $(0,0,0)$  a  $(0.5, 0.5, 0.5)$ . La seva multiplicitat és dos, les fraccions de nusos dels vèrtex  $(8 \cdot 1/8)$  i el nus central.



### Cel·la F

Cel·la múltiple amb nusos als vèrtex i al centre de totes les cares de la cel·la fonamental, és a dir en posicions  $(0.5, 0, 0.5)$ ,  $(0, 0.5, 0.5)$  i  $(0.5, 0.5, 0)$ , la qual cosa implica l'existència de tres vectors del reticle menors que els fonamentals d'aquesta cel·la.



Igualment, en dues dimensions es poden definir les cel·les simples i una múltiple amb un nus al centre del paral·lelogram.

### Tipus de reticles

El conjunt de nusos que defineixen un reticle posseeixen certa simetria, per tant, les possibles combinacions dels vectors fonamentals i dels angles entre ells donen lloc a arranjaments de nusos amb diverses simetries, que han de permetre la seva classificació en sistemes cristal·lins. D'aquesta manera és possible deduir l'existència de cinc reticles bidimensionals i 14 en tres dimensions (que són els anomenats reticles de Bravais).

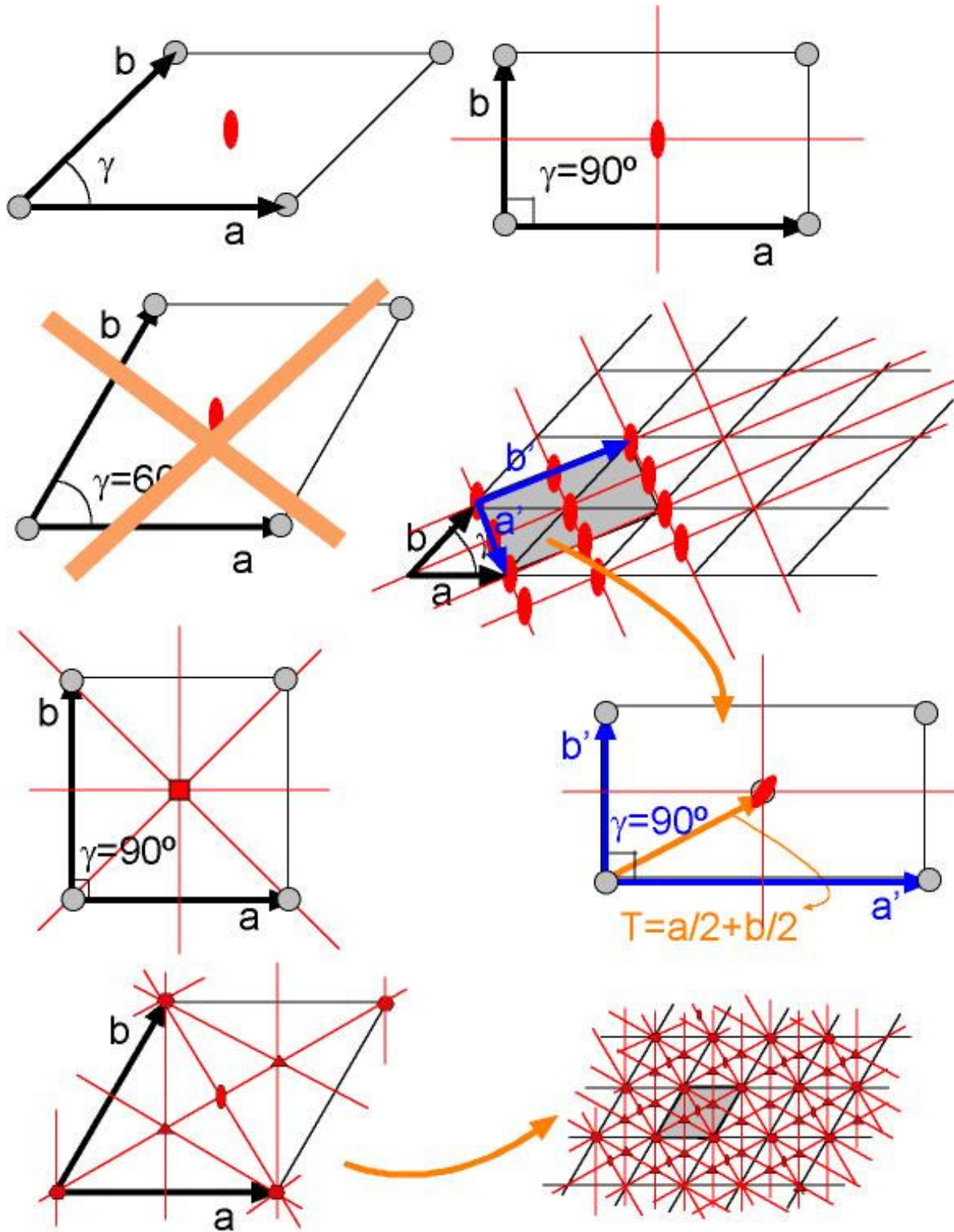
### Reticles bidimensionals

En aquest cas la deducció és senzilla perquè només es disposa de dos vectors ( $a$  i  $b$ ) i l'angle que formen entre ells ( $\gamma$ ). Això limita extraordinàriament les possibilitats. Els vectors  $a$  i  $b$  poden tenir mòduls iguals o diferents, mentre que a l'angle  $\gamma$  se li pot donar qualsevol valor o els que tenen significació especial en Cristal·lografia, és a dir els angles de gir dels eixos possibles. Aquests són  $180^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  i  $60^\circ$ . Per raons evidents s'ha de descartar l'angle de  $180^\circ$  (donaria vectors en la mateixa direcció), mentre que  $120^\circ$  i  $60^\circ$  són suplementaris i cal triar-ne únicament un ( $60^\circ$ ). Per tant, les possibles xarxes han de sortir de la taula següent:

<u>Vectors</u>	<u>Angle</u>	<u>Simetria</u>	<u>Cel·la</u>	<u>Reticle</u>
$a \neq b$	$\gamma$ sense limitacions	2	p	oblicu
$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$	2mm	p	ortogonal
$a \neq b$	$\gamma = 60^\circ$	2		
$a = b$	$\gamma$ sense limitacions	2mm	c	ortogonal
$a = b$	$\gamma = 90^\circ$	4mm	p	quadrat
$a = b$	$\gamma = 60^\circ$	6mm	p	hexagonal

Es pot veure fàcilment que el reticle amb  $a \neq b$  i  $\gamma = 60^\circ$  no té més simetria que el primer cas en que  $\gamma$  pot tenir qualsevol valor, per tant, el cas amb  $\gamma = 60^\circ$  és un cas particular del primer i no representa un reticle nou, de noves característiques i simetria. La qual cosa limita els possibles reticles diferents en dues dimensions a cinc.

A la següent figura s'han representat les sis possibilitats, assenyalant la que no representa una nova cel·la, i dibuixant diverses cel·les en el cas de l'ortogonal centrada i de l'hexagonal, a fi de facilitar la comprensió de la simetria del conjunt de nusos. En el cas del reticle ortogonal centrat, es defineixen uns nous vectors fonamentals  $a'$  i  $b'$ , i per tant es defineix com  $a \neq b$ ;  $\gamma = 90^\circ$ , per be que existeix una translació interna del reticle  $T=a/2+b/2$ .



### Reticles tridimensional o de Bravais

Per raons d'espai i oportunitat no es fa la deducció de les 14 possibilitats de reticles en tres dimensions, i s'encoratge l'estudiant a llegir els corresponents capítols d'alguns dels llibres de Cristal·lografia suggerits a la bibliografia de l'assignatura.

En tot cas, a continuació es fa una llista dels 14 reticles de Bravais, amb les seves característiques, simetria i sistema cristal·lí al qual pertanyen

SISTEMA	SIMETRIA	RETICLE(S)	vectors fonamentals	angles entre vectors
Triclínic	$\bar{1}$	P	$a \neq b \neq c$	<i>sense restriccions</i>
Monoclínic	$2/m$	P, C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma \neq \beta > 90^\circ$
Ròmbic	$mmm$	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$4/mmm$	P, I	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$\bar{3}m$	R	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$
Hexagonal	$6/mmm$	P	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
Cúbic	$m\bar{3}m$	P, I, F	$a = b = c$	$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$

Cal fer notar que el signe “diferent” significa que no hi ha limitacions, és a dir que en aquests casos, l'angle pot tenir qualsevol valor, incloent-hi els especials. Això vol dir que pot existir una cel·la triclínica ortogonal, això no

obstant, la simetria del cristall seguirà sent triclínica perquè el contingut de la cel·la tindrà aquesta simetria, independentment de la forma del reticle.

Cal que les simetries del reticle (distribució de nusos) i del contingut (distribució d'àtoms) siguin compatibles, i això vol dir que la simetria del reticle *ha d'incloure* la dels àtoms, no a l'inrevés.