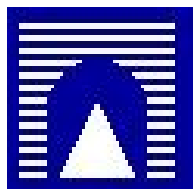


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI “ROMA TRE”
FACOLTÀ DI SCIENZE M.F.N



Sintesi della Tesi di Laurea in Matematica
di
Ilaria Baiani

Isometrie e Cristalli nello Spazio

Relatore
Prof. Andrea Bruno

il Candidato

il Relatore

ANNO ACCADEMICO 2003-2004
Febbraio 2005

Classificazione AMS:51H20

Parole chiave: isometrie, gruppi puntuali, gruppi spaziali, diffrazione a raggi X

Sintesi

Alcune delle simmetrie più sorprendenti appartengono al mondo dell'infinitamente piccolo.

Nei quattro capitoli di cui ora si darà solo una sintesi, si è posta l'attenzione proprio sullo studio di quelle strutture dotate di un'architettura regolare nell'organizzazione della materia nelle sue parti elementari: i *cristalli*.

I nostri occhi percepiscono modelli non tanto geometrici quanto piuttosto formali, come la simmetria. La simmetria di un fiore o di un fiocco di neve è legata alla loro regolarità geometrica, tuttavia noi non vediamo proprio la simmetria, la intuiamo con la mente. Il solo modo di 'vedere' i modelli reali di simmetria è attraverso la matematica. Rendendo visibili quei modelli di simmetria, altrimenti invisibili, lo studio della simmetria coglie uno degli aspetti più profondi e più astratti della forma geometrica.

Di solito diciamo che un oggetto è simmetrico se ha lo stesso aspetto quando lo si osserva da diverse angolazioni oppure quando è riflesso in uno specchio. Per definire una simmetria dobbiamo quindi specificare sempre rispetto a quale *trasformazione* si verifica. Ai fini dello studio della simmetria, l'essenziale sta nell'osservare, più che gli oggetti stessi, le loro trasformazioni essendo la simmetria di una figura una trasformazione che la lascia sostanzialmente invariata: la figura avrà lo stesso aspetto (posizione, forma e orientamento) anche dopo la trasformazione, sebbene nel suo complesso possa essere stata spostata.

Per tutto ciò, l'approccio che si è deciso di usare è stato quello di andare via via, partendo dallo studio delle isometrie, verso una sempre maggiore concretizzazione

fino ad arrivare ad un'applicazione pratica per il riconoscimento della struttura cristallina.

In particolare, si è scelto qui di non dare una dimostrazione rigorosa in termini di teoria dei gruppi del *teorema di Fedorov*, che classifica, in definitiva, tutti i cristalli che possono apparire in natura, ma si è cercato, ovunque possibile un approccio concreto e fisico al problema, al fine di evidenziare gli aspetti più significativi.

In dettaglio, la tesi è così organizzata.

Nel **primo capitolo** si richiameranno i risultati fondamentali riguardanti lo studio delle isometrie.

A partire da semplici definizioni si arriverà, tramite la dimostrazione di alcuni risultati preliminari, al seguente teorema di struttura delle isometrie in \mathbb{R}^n e all'ancora più importante *teorema di Cartan*.

Teorema 1.1 (Struttura delle isometrie in \mathbb{R}^n)

Date le isometrie in \mathbb{R}^n e l'operazione di composizione \circ , si dimostra che la coppia $(Isom(\mathbb{R}^n), \circ)$ è un monoide e che $\forall f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ le seguenti condizioni sono equivalenti:

- $f \in Isom(\mathbb{R}^n)$;
- $\exists a \in \mathbb{R}^n, \exists F \in Orth(\mathbb{R}^n)$ tale che $f = \tau_a \circ F$.

In altre parole, le isometrie di \mathbb{R}^n sono date dalla composizione di mappe ortogonali e traslazioni.

Teorema 1.2 (Teorema di Cartan)

$\forall n \in \mathbb{N}$, il gruppo ortogonale $Orth(\mathbb{R}^n)$ è generato dalla riflessione r_a e cioè:

$$Orth(\mathbb{R}^n) = \langle r_a / a \in \mathbb{R}^n - 0 \rangle.$$

Inoltre, ogni $\varphi \in Orth(\mathbb{R}^n)$ è rappresentabile come una composizione di r riflessioni con $r \leq n + 1$ (cioè $\varphi = r_{a_1} \circ \dots \circ r_{a_n}$ con $r \leq n + 1$).

Sfruttando tali risultati ci si soffermerà, inoltre, sulla classificazione delle isometrie nello spazio fino al raggiungimento del risultato fondamentale di questo capitolo conosciuto come *teorema di Chasles* in tre dimensioni.

Teorema 1.3 (Teorema di Chasles)

Le uniche isometrie nello spazio sono: la traslazione, la rotazione, la riflessione, la glissoriflessione, la rotoriflessione e la rototraslazione.

Tramite la dimostrazione del precedente Teorema, si arriva alla seguente situazione:

- se f è diretta ed ha punti fissi:
è una rotazione;
- se f è diretta e non ha punti fissi:
è una traslazione oppure è la composizione di una rotazione di asse r e di una traslazione parallela ad r ;
- se f è inversa ed ha punti fissi:
è una riflessione oppure è la composizione di una riflessione e di una rotazione di asse ortogonale al piano di riflessione;
- se f è inversa e non ha punti fissi:
è composizione di una riflessione e di una traslazione parallela al piano di riflessione.

Il Teorema di Chasles limita, quindi, tutte le possibili isometrie nello spazio a

soli sei movimenti rigidi, dei quali si darà breve cenno.

Oggetto del **secondo capitolo** (e del terzo capitolo) sarà una delle applicazioni più immediate dello studio delle simmetrie delle figure nello spazio cioè la geometria dei cristalli.

Definizione 2.1 Un **gruppo cristallografico spaziale** \mathbf{W} è un sottogruppo di $Iso(\mathbb{R}^3)$, che contiene tre traslazioni, t_{AB}, t_{AC}, t_{AD} dove A, B, C, D sono punti non complanari.

Il fatto che esista un numero finito, seppure grande, di gruppi cristallografici spiega come i cristalli debbano rispettare delle precise regole di formazione, mentre si ritiene usualmente che sono in numero infinito.

I cristalli rappresentano precisamente tutte le possibili configurazioni tridimensionali che rispettano le restrizioni.

Tale restrizione, sarà espressa come *Teorema di restrizione cristallografica*.

Teorema 2.1 (Teorema di restrizione cristallografica)

Un gruppo cristallografico spaziale contiene solo rotazioni di ordine $n = 1, 2, 3, 4, 6$.

La dimostrazione del teorema che qui si propone è elementare, una volta stabilito che una tale rotazione è un'operazione compatibile con il reticolo delle traslazioni, cioè che porta celle unitarie in celle unitarie.

Nel secondo capitolo, quindi, partendo da semplici definizioni quali quella di reticolo, si giungerà tramite il Teorema di restrizione cristallografica e tramite la *costruzione di Eulero* per la combinazione di rotazioni proprie e improprie, alla

classificazione dei 32 *gruppi puntuali* di cui 11 contengono solo rotazioni proprie e 21 anche rotazioni improprie.

L'aggettivo 'puntuale' indica che ogni operazione lascia un punto particolare, posizionato al centro del reticolo, fisso.

Tali 32 gruppi verranno poi per comodità raggruppati per 'somiglianza' nei soli sette sistemi cristallini distinti che si possono trovare:

1. triclinico;
2. monoclinico;
3. ortorombico;
4. trigonale;
5. tetragonale;
6. esagonale;
7. isometrico.

Sistemi di cristalli	n	\bar{n}	$\frac{n}{m}$	n22	nmm	$\bar{n}2m$	$\frac{n}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
Triclinico	1	$\bar{1}$	-	-	-	-	-
Monoclinico	2	$\bar{2} = m$	$\frac{2}{m}$	-	-	-	-
Ortorombico	-	-	-	222	2mm	-	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
'Trigonale'	3	$\bar{3}$	$(\frac{3}{m} = \bar{6})$	32	3m	$\bar{3} \frac{2}{m}$	-
Tetragonale	4	$\bar{4}$	$\frac{4}{m}$	422	4mm	$\bar{4}2m$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
Esagonale	6	$\bar{6}$	$\frac{6}{m}$	622	6mm	$\bar{6}2m$	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
Isometrico	-	-	-	23	-	$\bar{4}3m$	$\frac{2}{m} \bar{3}$
Isometrico	-	-	-	432	-	-	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$

Tabella 1: I '*gruppi puntuali*' cristallografici (simboli internazionali).

In realtà, ci sono molti modi in cui i 32 gruppi puntuali possono essere classificati per visualizzare le varie relazioni che intercorrono tra di loro.

Una possibile classificazione è riportata nella Tabella 1 dove si fa uso dei cosiddetti simboli internazionali.

Dopo tale classificazione, si osserva che se vengono ignorate le molteplicità delle celle, la geometria di queste celle ricade in sei figure generali così che: solo i sei tipi generali di sistemi di coordinate sono attualmente richiesti per descrivere le geometrie di tutti i motivi.

Il modo in cui i 32 gruppi puntuali sono distribuiti tra i tipi generali di sistemi di coordinate è riassunto nella Tabella 2.

I 32 gruppi puntuali e i 6 sistemi di coordinate ai quali le geometrie dei cristalli possono essere riferite, costituiscono entrambi modi ammissibili di classificare cristalli.

Infine, per completezza, a conclusione del capitolo, si dà una breve descrizione dei *6 sistemi di cristalli*.

In tali descrizioni si individuano con a , b e c i lati della cella e α , β e γ , rispettivamente, gli angoli tra b e c , tra c ed a e tra a e b .

Gruppi puntuali	Tipi permessi di reticoli spaziali	Sistema di cristalli	Assi
$1, \bar{1}$	P	triclinico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
$2, m, \frac{2}{m}$	P, I, (o A o B)	monoclinico	$a \neq b \neq c$ $\gamma \neq \alpha \equiv \beta = 90^\circ$
$222, 2mm, \frac{2}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m}$	P, I, A (o B o C), F	ortorombico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \equiv \beta \equiv \gamma = 90^\circ$
$4, \bar{4}, \frac{4}{m}, \frac{4}{m}, \frac{4}{m}, \frac{4}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m}$	P, I	tetragonale	$a \equiv b \neq c$ $\alpha \equiv \beta \equiv \gamma = 90^\circ$
$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}, \frac{2}{m}$	R, P	esagonale	$a \equiv b \neq c$ $90^\circ = \alpha \equiv \beta \neq \gamma = 120^\circ$
$6, \bar{6}, \frac{6}{m}, \frac{6}{m}, \frac{6}{m}, \frac{6}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m}$	P		
$23, \frac{2}{m}, \bar{3}, 432, \bar{4}3m, \frac{4}{m}, \frac{3}{m}, \frac{4}{m}$	P, I, F	isometrico	$a \equiv b \equiv c$ $\alpha \equiv \beta \equiv \gamma = 90^\circ$

Tabella 2: Sistemi di coordinate appropriati per i vari gruppi puntuali

Nel **terzo capitolo**, osservando che le simmetrie dovute alla disposizione degli atomi nei cristalli sono notevolmente più complicate delle simmetrie dei gruppi puntuali dal momento che i motivi di atomi nei cristalli coinvolgono necessariamente anche le traslazioni, trovando un intimo legame tra le simmetrie del gruppo cristallografico spaziale e quelle del gruppo puntuale, si giungerà, ad una classificazione di 47 possibili *forme* (ciascuna delle quali corrisponde ad una determinata disposizione degli atomi nel reticolo) e, di 230 possibili gruppi cristallografici spaziali. Dove

Definizione 3.1 La **forma** è il bordo del dominio fondamentale del gruppo cristallografico spaziale W .

Nello specifico, introducendo le traslazioni, aumenterà anche il numero delle simmetrie rispetto al numero delle simmetrie presenti quando, per trovare i gruppi puntuali, si avevano solo operazioni di rotazioni. Le nuove simmetrie presenti saranno caratterizzate da due nuovi elementi di simmetria:

1. assi di avvitamento,
2. glisso-piani.

Utilizzando tali elementi di simmetria aggiunti a quelli già presenti si possono trovare i 230 gruppi cristallografici spaziali.

Per fare ciò si introduce una particolare relazione, detta *relazione isogonale* che dice che:

Due assi di avvitamento sono detti isogonali se sono caratterizzati dallo stesso angolo di rotazione α , indipendentemente dalla traslazione τ .

Tale relazione insieme alla seguente *legge di combinazione* renderà possibile scoprire tutti i gruppi cristallografici spaziali tramite un'esplorazione sistematica di tutti i gruppi puntuali trovati nel secondo capitolo.

Infatti, esplorando sistematicamente ciascun gruppo puntuale, una volta che si conosce la legge di combinazione delle operazioni dei gruppi cristallografici spaziali isogonali con tutte le altre operazioni e con le traslazioni, si troveranno tutti i possibili gruppi cristallografici spaziali.

Come conseguenza di ciò, se si trascurano le traslazioni di un gruppo cristallografico spaziale, tutto ciò che rimane sono gli elementi di simmetria di quei gruppi puntuali isogonali ciascuno ad un insieme di elementi di simmetria paralleli del gruppo cristallografico spaziale.

Vengono descritti qui nei dettagli solo 24 dei 230 gruppi cristallografici spaziali.

Teorema 3.1

I gruppi cristallografici spaziali isogonali con i gruppi puntuali $1, \bar{1}, 2, m, \frac{2}{m}$ e 222 sono tutti e soli i seguenti 24: $P1, P\bar{1}, P2, P2_1, I2, Pm, Im, Pa, Ia, P\frac{2}{m}, P\frac{2_1}{m}, I\frac{2}{m}, P\frac{2}{a}, P\frac{2_1}{a}, I\frac{2}{a}, P22, P222_1, C22, C222_1, I22, I222_1, F22, P2_12_12, P2_12_12_1$.

Gli altri gruppi cristallografici spaziali possono essere derivati seguendo un procedimento analogo, ma le loro derivazioni sono più complicate perché, essendo presenti un numero più grande di operazioni di simmetria, aumenta anche il numero di operazioni da combinare tra loro e con le traslazioni. Ad ogni modo, per completezza, si presentano, a conclusione del terzo capitolo in Tabella 3.1 tutti i 230 gruppi cristallografici spaziali.

Nel **quarto capitolo**, si fornirà, infine, un concreto metodo fisico per il riconoscimento, tramite la diffrazione a raggi X , della struttura cristallina del campione in esame.

Risulta fondamentale nella trattazione di questo capitolo introdurre i 14 *reticoli di Bravais* e dividere le 32 classi di simmetria (o gruppi puntuali) tra *gruppi non centrosimmetrici* e *gruppi centrosimmetrici* nel seguente modo.

Sistema cristallino	Gruppi non centrosimmetrici	Gruppi centrosimmetrici
Triclinico	1	$\bar{1}$
Monoclino	2, m	$\frac{2}{m}$
Ortorombico	222, $2mm$	mmm
Tetragonale	4, $\bar{4}$, 422 , $4mm$, $\bar{4}2m$	$\frac{4}{m}$, $\frac{4}{mmm}$
Trigonale	3, 32 , $3m$	$\bar{3}$, $\bar{3}m$
Esagonale	6, $\bar{6}$, 622 , $6mm$, $\bar{6}m2$	$\frac{6}{m}$, $\frac{6}{mmm}$
Cubico	23, $\bar{4}3m$, 432	$m\bar{3}$, $m\bar{3}m$

Tabella 3: I 32 gruppi puntuali raggruppati nei 7 sistemi cristallini e divisi tra centrosimmetrici e non centrosimmetrici.

Osservazione. Tale distinzione tra gli 11 gruppi centrosimmetrici e i 21 gruppi non centrosimmetrici corrisponde alla distinzione fatta già nel secondo capitolo tra gruppi che contengono solo rotazioni proprie e gruppi che contengono anche rotazioni improprie. I gruppi centrosimmetrici saranno, quindi, quelli che contengono solo rotazioni proprie mentre i gruppi non centrosimmetrici saranno quelli che contengono anche rotazioni improprie.

Altra osservazione fondamentale, è che esiste una relazione molto stretta tra le proprietà fisiche di un cristallo e la classe di simmetria alla quale esso appartiene. Tale legame è espresso nella fisica cristallografica dal seguente *principio di*

Neumann.

Principio di Neumann. *Gli elementi di simmetria di ogni proprietà fisica devono includere gli elementi di simmetria del gruppo puntuale e del cristallo.*

Fatte tali premesse, argomento di questo capitolo sarà il problema della determinazione delle strutture cristalline.

Al fine di presentare i principi sui quali si basa il riconoscimento di un dato campione in base alle caratteristiche di simmetria del suo reticolo, è conveniente introdurre il concetto di *reticolo reciproco*.

Il reticolo reciproco fu introdotto per la prima volta da P. Ewald nel 1912 nella sua tesi di laurea e, dal punto di vista dei cristallografi, è uno strumento molto utile nei calcoli metrici e, sarà indispensabile per il riconoscimento delle strutture cristalline e molecolari.

Qui si propone un approccio di tipo assiomatico al reticolo reciproco. Tale approccio è basato su costruzioni geometriche di algebra vettoriale.

Ritornando al problema di determinare la struttura cristallina per via sperimentale, esistono oggi diverse tecniche che si basano essenzialmente sull'interpretazione del campo diffuso da un campione cristallino (o da un insieme di campioni) illuminato da una radiazione elettromagnetica di opportuna frequenza.

Dato che il passo reticolare dei cristalli è dell'ordine degli Angstrom, se si investe il cristallo con una radiazione elettromagnetica a frequenza troppo bassa, cosicché la lunghezza d'onda è troppo grande rispetto al passo reticolare, la radiazione elettromagnetica incidente non è in grado di 'vedere' il reticolo cristallino e, di conseguenza, il campo diffuso dal cristallo non dà informazioni sulla sua struttura. Per poter risalire alla struttura cristallina a partire dal campo diffuso, bisogna illuminare il cristallo con una radiazione che abbia una lunghezza d'onda dell'ordine del passo reticolare. Tipicamente a questo scopo vengono impiegati i raggi X .

Quando un campo elettromagnetico di data lunghezza d'onda illumina un ostacolo di dimensioni comparabili con la lunghezza d'onda, ha vita un particolare fenomeno di diffusione del campo da parte dell'oggetto, noto con il nome di *diffrazione*.

Vengono richiamati quindi i concetti elementari e le leggi fondamentali sulla diffrazione a raggi X e dal momento che le tecniche di diffrazione a raggi X si basano su diverse formulazioni matematiche associate alle diverse interpretazioni fisiche dei fenomeni di diffrazione di un campo elettromagnetico da un reticolo tridimensionale, si forniscono gli elementi fondamentali delle:

- interpretazione secondo Laue;
- interpretazione secondo Bragg;
- interpretazione secondo Ewald.

Esistono diversi metodi sperimentali per la determinazione della struttura cristallina tramite diffrazione a raggi X .

Il loro impiego dipende essenzialmente dal tipo di sostanza cristallina che si deve analizzare e dal tipo di parametri della struttura cristallina ai quali si vuole risalire. Nel seguito si darà un breve cenno ai due principali metodi detti, rispettivamente

1. metodo a cristallo singolo,
2. metodo delle polveri,

che si baseranno essenzialmente sull'interpretazione del campo diffuso da un campione cristallino (o da un insieme di campioni) illuminato da una radiazione elettromagnetica di opportuna frequenza: i raggi X .

Bibliografia

- [1] M.Koecher, *Lineare Algebra und analytische Geometrie*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [2] J.Dieudonné, *Sur les Groupes classiques*, Hermann, Paris, 1948.
- [3] M.Dedò, *Trasformazioni geometriche: con un introduzione al modello di Poincarè*, Zanichelli, Bologna, 1996.
- [4] M.Dedò, *Forme: simmetria e topologia*, Decibel, Padova, 1999.
- [5] G.E.Martin, *Transformation Geometry: an introduction to symmetry*, Springer-Verlag, New York, 1982.
- [6] E.G.Rees, *Notes on Geometry*, Springer-Verlag, New York, 1983.
- [7] M.A.Armstrong, *Groups and Symmetry*, Springer-Verlag, New York, 1994.
- [8] H.S.M.Coxeter, *Introduction to Geometry*, J.Wiley and sons, INC, 1961.
- [9] E.Sernesi, *Geometria 1*, Bollati-Boringhieri, 1994.
- [10] M.J.Buerger, *Introduction to crystal geometry*, McGraw-Hill Book company, New York, 1971.
- [11] M.J.Buerger, *Elementary crystallography, an introduction to the fundamental geometrical features of crystals*, Wiley, New York, 1963.

-
- [12] N.F.M. Henry and Kathleen Lonsdale [editors], *International tables for x-ray crystallography Vol.I, Symmetry groups*, 1952.
- [13] V.V.Nikulin e I.R.Shafarevich, *Geometries and Groups*, Springer-Verlag, 1994.
- [14] A.J.Blake, P.Main e R.O.Gould, *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, Oxford University Press, 2002.
- [15] P.Engel, *Geometric Crystallography: Axiomatic Introduction to Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [16] T.Hahn, *International Tables for Crystallography: Space Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [17] H.Wondratschek e T.Hahn, *Symmetry of Crystals: Introduction to International Tables for Crystallography*, Vol. A, Academica Press, 1997.
- [18] C.Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, 1997.
- [19] M.F.C.Ladd, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [20] W.H.Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover Publications, Inc., 2004.
- [21] F.de Notaristefani, *Fisica*, appunti del corso, III modulo FS, 2003.