
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PIER LUIGI BELLON, VINCENZO ALBANO

Forme quadratiche e reticoli cristallini

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.3, p. 483–489.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_3_483_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Cristallografia. — *Forme quadratiche e reticoli cristallini.* Nota di PIER LUIGI BELLON e VINCENZO ALBANO (*), presentata (**) dal Corrisp. M. SIMONETTA.

SUMMARY. — The matrix of the quadratic forms giving the squared moduli of the lattice vectors can be taken as a representation of the lattice. The formalism adopted is capable of direct connection between real and reciprocal space and allows one to assume the canonical definition of reduced form as a definition of reduced cell.

The theory of congruent transformations of the quadratic forms can be applied to the solution of a variety of crystallographic problems as axes and indices transformations, unit cell reduction and can help in understanding the relationships between chemically similar but non-isomorphous solids.

1. INTRODUZIONE. — Un reticolo è un insieme di punti disposti nello spazio con regolarità ed è definito quando vengano scelti in seno ad esso tre vettori linearmente indipendenti. Il reticolo, infatti, può venire riguardato come collezione di vettori il cui modulo $|R^{1/2}|$ si ricava dalla ben nota equazione:

$$(1) \quad R = u^2 a_{11} + v^2 a_{22} + w^2 a_{33} + 2 uv a_{12} + 2 uw a_{13} + 2 vw a_{23}.$$

Il polinomiale a destra della equazione (1), forma quadratica definita e positiva nelle variabili intere u, v, w , si può compattamente rappresentare [1] nella forma:

$$(2) \quad R = U' \cdot A \cdot U$$

U essendo il vettore colonna $[u, v, w]'$ e A la matrice quadrata simmetrica dei coefficienti:

$$(3) \quad A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}.$$

L'equazione (2) suggerisce che le trasformazioni di assi e di molteplicità e le coerenti trasformazioni di indici che spesso si conducono sopra i reticoli cristallini, possano essere trattati con l'algebra delle forme quadratiche. Ciò costituisce un vantaggio nella compattezza delle notazioni e nell'economia di calcolo, potendosi elaborare i problemi citati con le regole usuali del calcolo matriciale.

Scopo di questo lavoro è di mostrare come alcuni problemi reticolari possano così venire impostati e risolti con eleganza e semplicità. Si sono scelti

(*) Presso l'Istituto di Chimica Generale dell'Università — Via Saldini, 50 — Milano.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1966.

gli esempi più comunemente incontrati nella pratica cristallografica e però, come si potrà notare, la notazione di forma quadratica diviene vantaggiosa in un gran numero di casi.

2. CARATTERISTICHE E LIMITAZIONI NELLE TRASFORMAZIONI ELEMENTARI DELLA MATRICE A. - Le trasformazioni di A devono preservare la simmetria della matrice e pertanto vanno condotte contemporaneamente sulle righe e sulle colonne. Sia T' la matrice prodotto delle varie trasformazioni elementari per righe; allora A viene trasformata in 1A tramite la trasformazione:

$$(4) \quad {}^1A = T' \cdot A \cdot T.$$

Questa trasformazione si dice congruente e si indica simbolicamente la relazione di congruenza nel modo:

$$(5) \quad {}^1A \stackrel{\sim}{\sim} A.$$

Una caratteristica della forma quadratica assunta a rappresentazione reticolare, sta nella natura delle coordinate dei vettori U, indici dei punti reticolari, che sono essenzialmente intere. Per preservare questa caratteristica, sotto trasformazione della forma quadratica, è necessario adottare talune restrizioni nelle trasformazioni elementari di A.

Nella seguente Tabella I vengono elencate le trasformazioni elementari e le restrizioni che preservano il valore intero degli indici.

TABELLA I.

TRASFORMAZIONI ELEMENTARI	RESTRIZIONI
TRASFORMAZIONI DI MOLTEPLICITÀ:	
Moltiplicazione di righe e colonne per uno scalare k	k intero
TRASFORMAZIONI DI ASSI:	
Scambio di righe e colonne	nessuna
Somma ad una riga (e colonna) degli scalari di un'altra riga (e colonna) moltiplicati per k	k intero

3. TRASFORMAZIONI DI ASSI E RELAZIONE TRA RETICOLO REALE E RETICOLO RECIPROCO. - Se la matrice A della forma quadratica è assunta a rappresentazione della cella reale, allora la matrice A^{-1} rappresenta, in unità assolute, la cella del reticolo reciproco.

Questa relazione permette di ricavare A da A^{-1} che, generalmente, costituisce il dato sperimentale. Permette inoltre di trasferire sulla cella reciproca le trasformazioni effettuate sulla reale.

Infatti, la (4) può essere invertita e dare la relazione:

$$(6) \quad {}^1A^{-1} = T^{-1} A^{-1} T'^{-1}.$$

Ad applicazione di questi concetti si consideri, come esempio, lo studio del reticolo esagonale di Na_2SiF_6 [2] rappresentato, nel reciproco, dalla seguente matrice:

$$(7) \quad A^{-1} = 10^{-4} \times \begin{bmatrix} 170,04 & 85,02 & 0 \\ 85,02 & 170,04 & 0 \\ 0 & 0 & 393,63 \end{bmatrix}.$$

Da essa si ottiene, per inversione, la matrice della cella reale:

$$(8) \quad A = \begin{bmatrix} 78,584 & 39,292 & 0 \\ 39,292 & 78,584 & 0 \\ 0 & 0 & 25,405 \end{bmatrix}.$$

Centrando, per tentativi, un cristallo sferico in camera Weissenberg per la collezione delle intensità, venne scelto un vettore di $10,2 \text{ \AA}$ circa come asse di rotazione. Da questo valore si possono riconoscere gli indici del vettore rispetto alla cella con rappresentazione 8) e conoscere che il modulo del vettore reale scelto è dato dalla forma quadratica:

$$R = [1, 0, 1] \cdot A \cdot [1, 0, 1]'$$

e che pertanto si tratta del vettore $(\vec{a} + \vec{c})$; la cella reale resta trasformata sostituendo al vettore \vec{c} il vettore $(\vec{a} + \vec{c})$:

$$(9) \quad {}^1A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot A \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Nel reciproco la relazione 9) diventa:

$$(10) \quad {}^1A^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot A^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Nella matrice ${}^1A^{-1}$ il primo minore principale rappresenta il piano del reticolo reciproco normale al vettore $[1, 0, 1]'$

$$(11) \quad [{}^1a_{33}^{-1}] = 10^{-4} \times \begin{bmatrix} 563,67 & 85,02 \\ 85,02 & 170,04 \end{bmatrix}$$

e la relazione

$$(12) \quad {}^1 a_{12}^{-1} = 1/2 \times ({}^1 a_{22}^{-1})$$

mostra chiaramente l'aspetto centrato del piano reciproco allo studio.

4. FORME QUADRATICHE RIDOTTE E CELLE RIDOTTE. - Ciascuna forma quadratica con matrice A è congruentemente riducibile ad un'altra con matrice A_r del tipo

$$(13) \quad A_r = \text{diag} [a_{ii}] \stackrel{c}{\sim} A$$

e la forma quadratica con matrice A_r si dice ridotta [1]. Il determinante $|A|$ è invariante sotto riduzione e pertanto il procedimento che porta A in A_r è una semplice trasformazione di assi.

Il procedimento per portare una forma quadratica a riduzione è assolutamente standard: con una serie di trasformazioni elementari per righe si azzerano tutti i termini a_{j1} e l'operazione si ripete congruentemente per colonne. Una successiva sequenza di trasformazioni per righe e per colonne porta ad azzerare i termini a_{j2} e a_{2j} . Per una forma di ordine tre il processo termina a questo punto e può venire rappresentato così:

$$(14) \quad A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \stackrel{c}{\sim} \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a'_{22} & a'_{23} \\ 0 & a'_{32} & a'_{33} \end{bmatrix} \stackrel{c}{\sim} \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a''_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a''_{33} \end{bmatrix} = A_r.$$

Detta R la matrice prodotto delle varie trasformazioni elementari per colonne, necessarie a ridurre A , si avrà

$$(15) \quad R' \cdot A \cdot R = A_r.$$

Si supponga ora che A rappresenti una cella primitiva; in base a quanto detto sopra, a riguardo delle limitazioni nelle trasformazioni elementari in un reticolo, la matrice A non è generalmente diagonalizzabile.

Si può, però, definire ugualmente una forma quadratica ridotta e, corrispondentemente, una cella ridotta. La sua caratteristica è di avere gli scalari asimmetrici il più possibilmente vicini allo zero.

Il procedimento per trovare la matrice ridotta può comportare un certo numero di iterazioni: dopo effettuata una prima « diagonalizzazione » rispetto ad a_{11} e a_{22} , si riorganizza la matrice disponendo i termini diagonali in ordine crescente e, se necessario, la « diagonalizzazione » viene ripetuta.

Niggli [3] ha classificato tutti i reticoli di Bravais in termini di 41 celle ridotte, distribuite fra quattro gruppi in funzione delle relazioni fra i termini diagonali. La rappresentazione di un reticolo, in termini della matrice della sua cella ridotta, è molto significativa: una tale matrice contiene, oltre alle usuali informazioni parametriche, anche la simmetria di Bravais del reticolo. Pertanto, una cella arbitraria può essere assegnata ad uno dei 14 reticoli di

Bravais, trasformandola in ridotta ed assegnando quest'ultima ad uno dei tipi di Niggli.

Un metodo di riduzione, di tipo vettoriale, è stato descritto da Buerger [4]. I risultati che si ottengono sono in tutto simili a quelli ottenibili matricialmente e però il metodo vettoriale risulta meno immediato di quello proposto da noi.

Vengono qui riportati, a titolo di esempio, due riduzioni di celle arbitrarie tricline, trovate sperimentalmente.

Esempio 1: La seguente matrice (sperimentale) rappresenta una cella arbitraria scelta nel reticolo reciproco di $[\text{Pt}(\text{PO}_3)_3]$ [5]:

$$(15) \quad A^{-1} = 10^{-4} \times \begin{bmatrix} 39,413 & 7,553 & 17,773 \\ 7,553 & 92,506 & 51,180 \\ 17,773 & 51,180 & 98,387 \end{bmatrix}.$$

La matrice reale corrispondente è:

$$(16) \quad A = \begin{bmatrix} 276,86 & 7,10 & 53,65 \\ 7,104 & 151,97 & 80,34 \\ 53,65 & 80,34 & 153,11 \end{bmatrix}.$$

Come si può vedere, a_{32} non ha il più piccolo valore assoluto possibile e pertanto A non è ridotta. La ridotta è invece data da:

$$(17) \quad A_r = \begin{bmatrix} 276,86 & 7,10 & 46,55 \\ 7,10 & 151,97 & 71,63 \\ 46,55 & 71,63 & 144,42 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot A \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Le matrici che trasformano congruentemente A in A_r , invertite e trasposte, effettuano la trasformazione di assi nel reciproco, necessaria per avere A_r^{-1} .

Esempio 2: Bridle e Lomer [6] hanno recentemente riportato la cella elementare del tartrato rameico idrato ($\text{Cu}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), ottenuto per cristallizzazione in gel di silice. Vengono assegnati i seguenti parametri di cella:

$$\begin{aligned} a &= 7,36 \pm 0,04 \text{ \AA} & \alpha &= 135^\circ 52' \pm 30' \\ b &= 9,39 \pm 0,04 \text{ \AA} & \beta &= 132^\circ 29' \pm 30' \\ c &= 9,06 \pm 0,04 \text{ \AA} & \gamma &= 68^\circ 22' \pm 30'. \end{aligned}$$

La matrice della cella reale è pertanto:

$$(18) \quad A = \begin{bmatrix} 54,17 & 25,52 & 45,05 \\ 25,52 & 88,17 & 61,02 \\ 45,05 & 61,02 & 82,08 \end{bmatrix}.$$

La matrice è ben lontana dall'essere ridotta; essa viene trasformata in ridotta dalla sequenza di operazioni elementari, epitomizzate nella trasformazione

seguente:

$$(19) \quad A_r = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot A \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

È bene notare che, nel caso in cui il reticolo non sia centrato, la cella ridotta coincide con la cella di Bravais e, pertanto, deve essere scelta a descrizione del reticolo, in accordo alle correnti convenzioni cristallografiche.

5. UN ESEMPIO DI CONGRUENZA FRA I RETICOLI NON ISOMORFI. - Simonetta ed altri hanno riportato [7] le celle elementari dei sali di Meisenheimer di Cs e K ($\text{MeC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_8$). Nella Tabella II che segue vengono riportate le costanti cristallografiche dei due composti e le matrici rappresentative delle due celle.

TABELLA II.

	$\text{KC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_8$	$\text{CsC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_8$
a	14,744 Å	15,564 Å
b	10,285 Å	10,54 Å
c	9,992 Å	19,919 Å
α	105,90°	90°
β	104,05°	110,31°
γ	97,15°	90°
Sp. Gr.	$P \bar{1}$	$P 2_1/c$
Z	4	8
A	$\begin{bmatrix} 217,39 & 18,87 & 35,76 \\ 18,87 & 105,78 & 28,15 \\ 35,76 & 28,15 & 99,84 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 242,23 & 0 & 107,55 \\ 0 & 111,09 & 0 \\ 107,55 & 0 & 396,76 \end{bmatrix}$

Dato che il volume molare delle due specie e il loro ingombro devono essere molto simili, si può pensare che le due matrici sopra riportate siano in relazione di congruenza.

Se si ricerca tale relazione, si trova che la matrice rappresentativa del sale di K e quella del sale di Cs sono legate dalla relazione:

$$(20) \quad A_K \approx {}^1A_{Cs} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} \cdot A_{Cs} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & -1/2 \end{bmatrix}.$$

Se una tale relazione è vera, tutti i vettori di posizione dei vari atomi indipendenti, riferiti ad una comune origine arbitrariamente scelta in seno alla molecola, sono, per i due composti, legati dalla relazione:

$$(21) \quad X'_K \cdot A_K \cdot X_K \approx {}^1X'_{Cs} \cdot T' \cdot A_{Cs} \cdot T \cdot {}^1X_{Cs} = X'_{Cs} \cdot A_{Cs} \cdot X_{Cs}$$

cosicché i vettori X_K e X_{Cs} sottostanno alla condizione:

$$(22) \quad X_K \approx T^{-1} X_{Cs}.$$

Sulla base dei dati strutturali relativi ai due composti è possibile controllare che la relazione (20) è vera. Le coordinate atomiche che da essa si ricavano per il sale potassico coincidono con quelle ottenute da Gramaccioli [8] entro limiti relativamente ristretti e possono quindi costituire una base ragionevole per un affinamento diretto.

6. CONCLUSIONI. — La teoria delle forme quadratiche si può ritenere di valido aiuto nella interpretazione di ogni tipo di problema reticolare. Accanto agli esempi che si sono riportati sopra, possiamo citarne altri, della più varia natura.

Si possono, ad esempio, interpretare cambiamenti di fase in termini di trasformazioni di asse. Dette trasformazioni si ripercuotono sulla simmetria del cristallo e, quindi, sul tipo di cella ridotta, sul volume della cella elementare e quindi sul volume molare della specie chimica interessata.

Un'altra importante applicazione della teoria delle forme quadratiche riguarda l'interpretazione degli spettri a polvere.

Nel caso di spettri completi, privi cioè di assenze non sistematiche, abbiamo proposto [9, 10] un metodo di interpretazione di carattere semi-algebrico, basato sulla teoria delle forme quadratiche ridotte. Il problema però può essere impostato in termini assolutamente generali, e cioè per reticoli comunque lacunosi, facendo uso dei concetti esposti in questo lavoro e gli autori si riservano di discuterne a fondo in una successiva comunicazione.

Desideriamo ringraziare il prof. Vladimiro Scatturin per il continuo incoraggiamento e le utili discussioni con cui ha seguito il nostro lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Vedasi, ad esempio, H. W. TURNBULL e A. C. AITKEN, *The theory of Canonical Matrices*, Londra (1932).
- [2] V. SCATTURIN ed altri, Lavoro in corso.
- [3] P. NIGGLI, «Handbuch der Experimentalphysik», 7, 1, 108, Leipzig (1928).
- [4] L. V. AZAROFF e M. J. BUERGER, *The powder method*, N. Y. (1958).
- [5] ALBANO ed altri, Lavoro in corso.
- [6] BRIDLE e LOMER, «Acta Cryst.», 19, 3, 483 (1965).
- [7] SIMONETTA ed altri, «Tetrahedron Letters», 30, 2611 (1965).
- [8] SIMONETTA ed altri, Comunicazione privata.
- [9] P. L. BELLON ed altri, «Ric. Scien.», 33, IIA, 599 (1963).
- [10] P. L. BELLON ed altri, «Ric. Scien.», 33, IIA, 381 (1963).