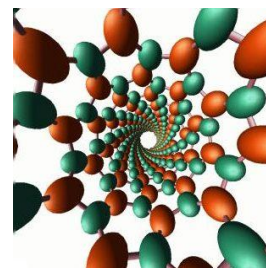




Struttura dei Solidi (cap. 13)

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>





Argomenti Trattati

1. Aspetti caratteristici dello stato solido
2. Struttura dei solidi
3. Cristallografia e altre tecniche di caratterizzazione dei solidi
4. Legami nei solidi
5. Reticoli cristallini e Energia reticolare
6. Strutture reali di cristalli e difetti
7. Metodi di sintesi di solidi
8. Relazioni struttura-proprietà dei solidi

P.A. COX, « *The electronic structure and chemistry of solids* » Oxford Univ. Press 1987 - ISBN13: 978-0-19-855204-8

• Stephen Elliott, S. R. Elliott, « *The Physics and Chemistry of Solids* » Wiley, 1998 ISBN:0471981958

• T.A. Albright, J.K. Burdett, M.H. Whangbo, « *Orbital interactions in chemistry* » Wiley, 1985.



- La maggior parte degli elementi sono solidi a temperatura ambiente
- Forti relazioni con la fisica dello stato solido
- Importanza della chimica strutturale
 - conoscenza delle varie tipologie di strutture
 - comprensione delle strutture
- Metodi fisici per la caratterizzazione dei solidi
 - analisi strutturali mediante raggi-X, microscopia elettronica,
 - analisi termiche, spettroscopia, misure di conducibilità elettrica
- Studio e adattamento delle proprietà fisiche
 - magnetismo, conducibilità, adsorbimento, luminescenza
 - difetti nei solidi: difetti puntiformi, dislocazioni, bordi di grano
- Sintesi
 - sintesi ad alta temperatura, sintesi idrotermali, **chimica**
 - strategia per la crescita di cristalli



Classificazione dei Solidi

Grado d'ordine

- Ordine a lungo raggio: cristalli (periodicità 3D)
- Ordine a lungo raggio con difetti estesi (dislocazioni)
- Cristalli con disordine in parti strutturate (conduttori ionici)
- Solidi amorfi, vetri (ordine a corto raggio)

Legami chimici – proprietà tipiche

- Solidi covalenti (per es. diamante, BN): durezza estrema....
- Solidi ionici (per es. NaCl): conducibilità ionica
- Metalli: alta conducibilità a bassa temperatura
- Conducibilità: metalli, semiconduttori, isolanti, superconduttori ...
- Magnetismo: ferromagnetismo, paramagnetismo.

Struttura e Simmetria

- Impaccamento di atomi; struttura a impaccamento compatto
- Elementi di simmetria caratteristici: cubico, esagonale.....

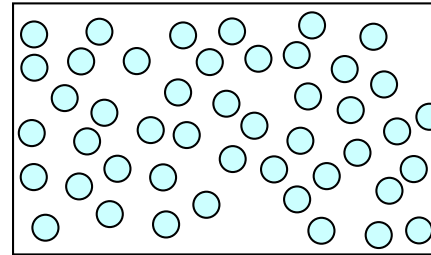


Modalità di Disposizione delle Particelle

In un solido (materiale) gli atomi (o molecole) si possono disporre in diversi modi:

casuale

Non si trova una organizzazione ordinata a qualsiasi livello dimensionale



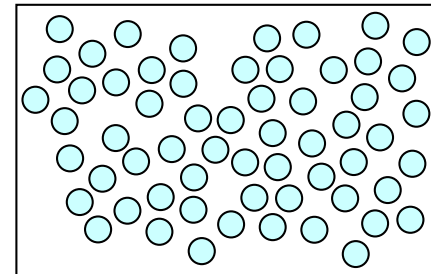
Parallelo

(gas)

ordinato

Con ordine a breve distanza

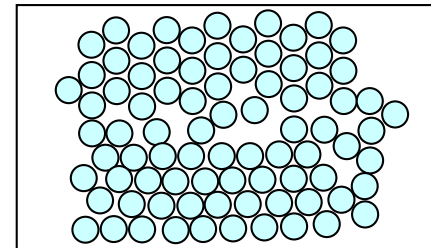
Si identifica una certa organizzazione su scala locale.



(liquido)

Con ordine a grandi distanze

Si trova una disposizione ripetitiva ben organizzata in estese parti del solido.



(solido)

Amorfo

Il materiale ha una disposizione casuale di atomi o molecole.

Cristallo singolo

L'ordine si ripete nell'intero blocco del materiale.

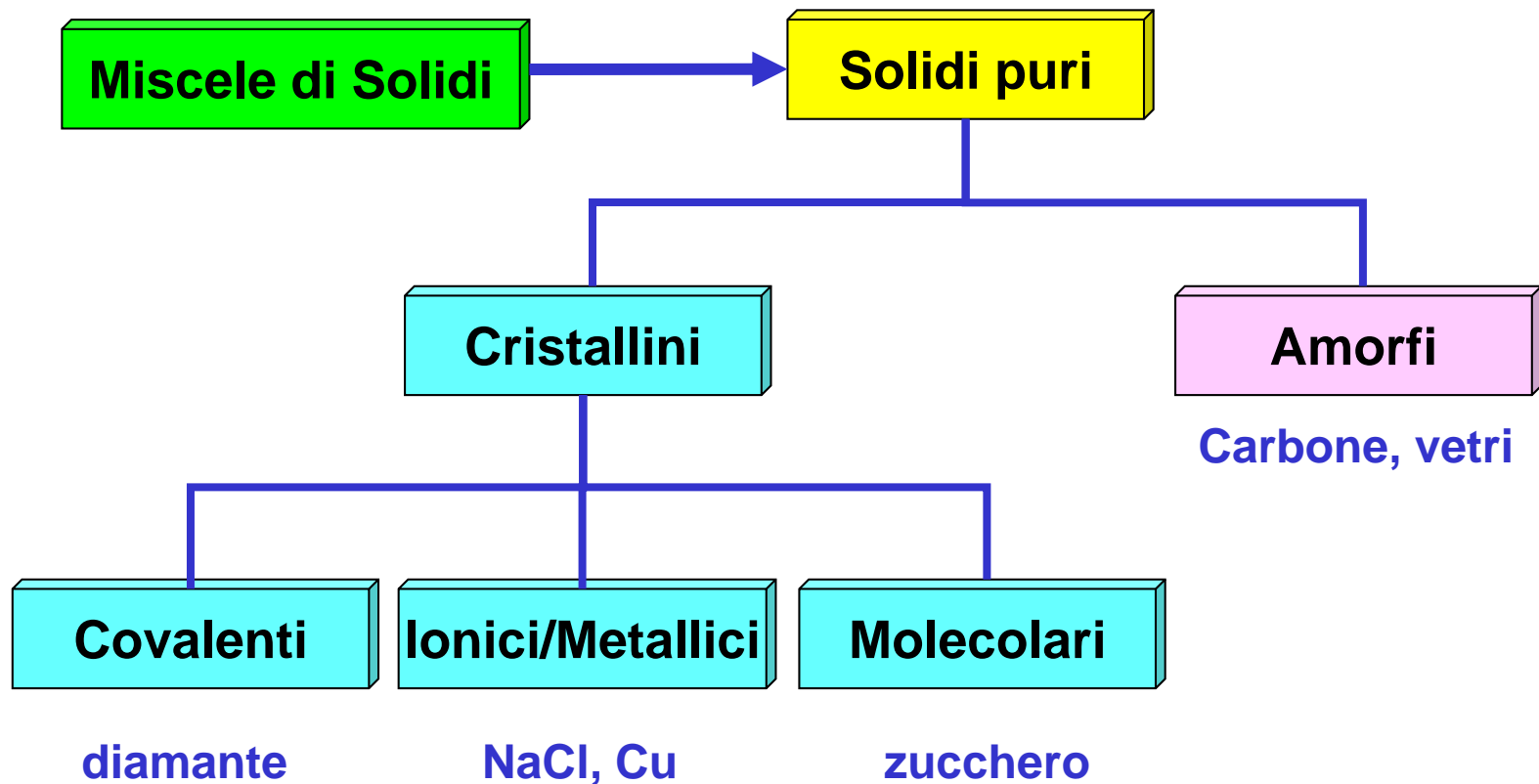
Policristallino

Il materiale appare composto di “molti cristalli singoli”, in cui si nota un ordine su grandi distanze all'interno dei cristalliti (granuli).

Vetroso

Il materiale ha un ordine a breve distanza di atomi o molecole (come un liquido congelato) e viscosità elevata.

Classificazione (Semplificata) dei Solidi



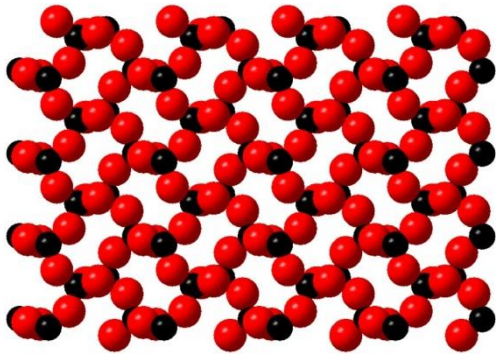
Ordine Tipico Riscontrato in Materiali

Materiale	Ordine tipico	Esempi
metalli	policristallino	lame, tubi, strutture portanti,
polimeri	cristallino vetroso amorfo	bottiglie per liquidi (per lo più contengono regioni cristalline, vetrose e amorfe)
ceramici	crystallo singolo policristallino vetroso	sabbia, quarzo, mica, zaffiro, argilla, porcellana, allumina, vetri
semiconduttori	crystallo singolo	wafer Si o Ge, strati InP o GaAs

N.B.: Quali materiali sono costituiti da atomi e quali da molecole negli esempi sopra riportati?

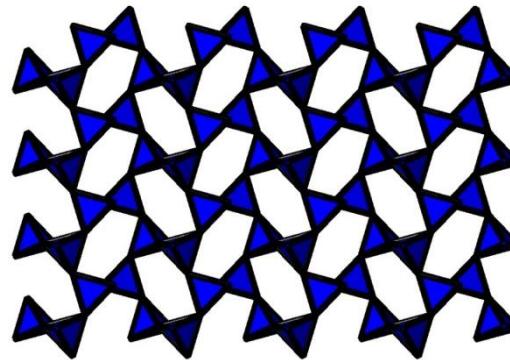
Esempio: Cristobalite (SiO_2)

Descrizione dell'impaccamento



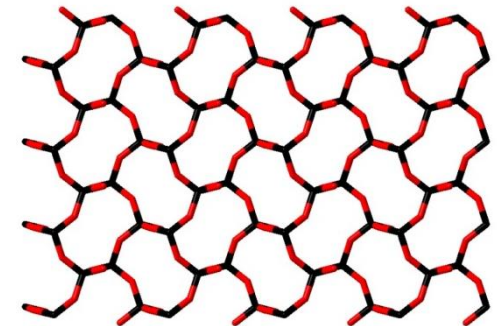
Bragg jun. (1920)
Impaccamento a sfere

Descrizione dell'intorno



Pauling (1928)
Poliedri

Descrizione della topologia

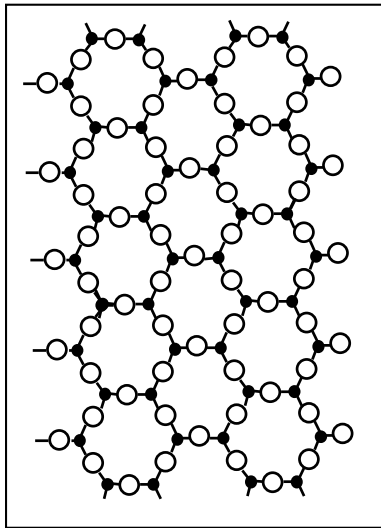


Wells (1954)
Reticoli 3D

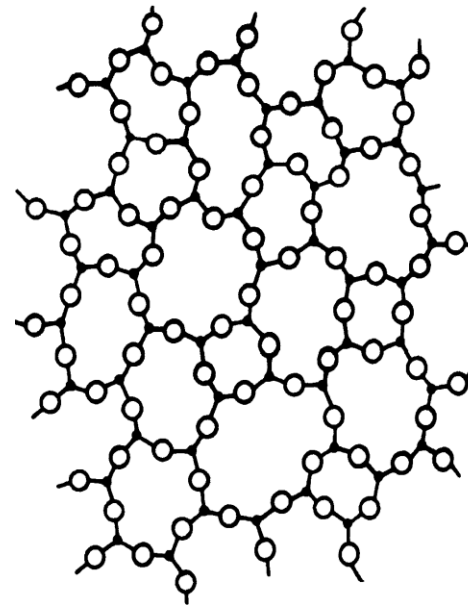


Solidi Cristallini e Amorfi

L'esistenza di unità a livello microscopico ripetute identiche nelle tre dimensioni dello spazio è la premessa per avere **solidi cristallini**, la non esistenza di queste unità porta a **solidi amorfi o vetrosi**, caratterizzati dal non possesso di un netto punto di fusione.



Struttura ordinata tridimensionale
Solido cristallino



Struttura disordinata tridimensionale
Solido vetroso



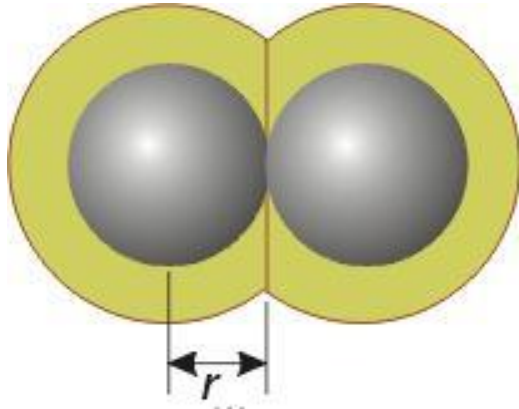
Solidi Cristallini: Unità e Legami

	MOLECOLARE	COVALENTE	METALLICO	IONICO
Unità	Molecola	Atomo	Atomo	Ioni (+ / -)
Entità inter.	Debole	Forte	Variabile	Forte
Tipo di Legame	Van der Waals	Covalente	Mare elettroni e ioni positivi	Interazione elettrostatica
Proprietà	Soffice, basso p.f., Isolante	Duro, Alto p.f., Isolante	Durezza var., Conduttore	Duro, Alto p.f., Isolante
Si trova in	Non metalli e loro composti	Non metalli al centro della tab. periodica	Metalli a sinistra nella tab. periodica	Composti di metalli e non metalli
Esempi	Ar, N ₂ , H ₂ O, Br ₂	C _{diam.} , Si, SiO ₂	Li, Ag, Cu/Zn	NaCl, LiH



Concetti per il raggio delle sfere

elemento o composto

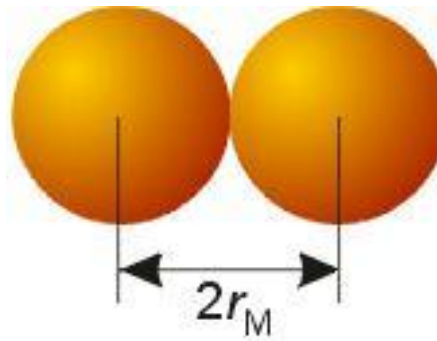


2 Raggio covalente

=

d/2 del legame singolo in molecole

elementi o composti („leghe“)

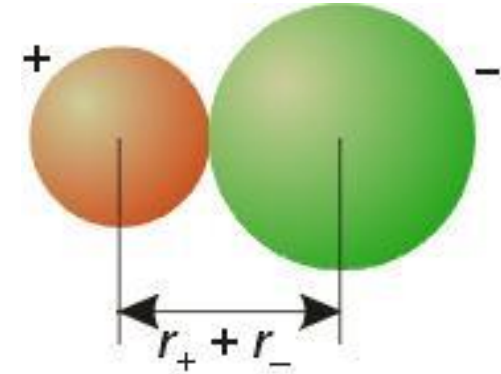


1 Raggio metallico

=

d/2 in metalli

Solo composti



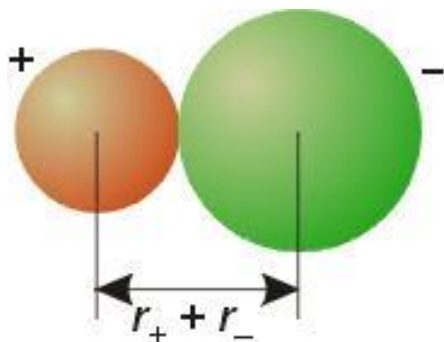
3 Raggio ionico

=

d - r(F, O...)
problema: riferimento?



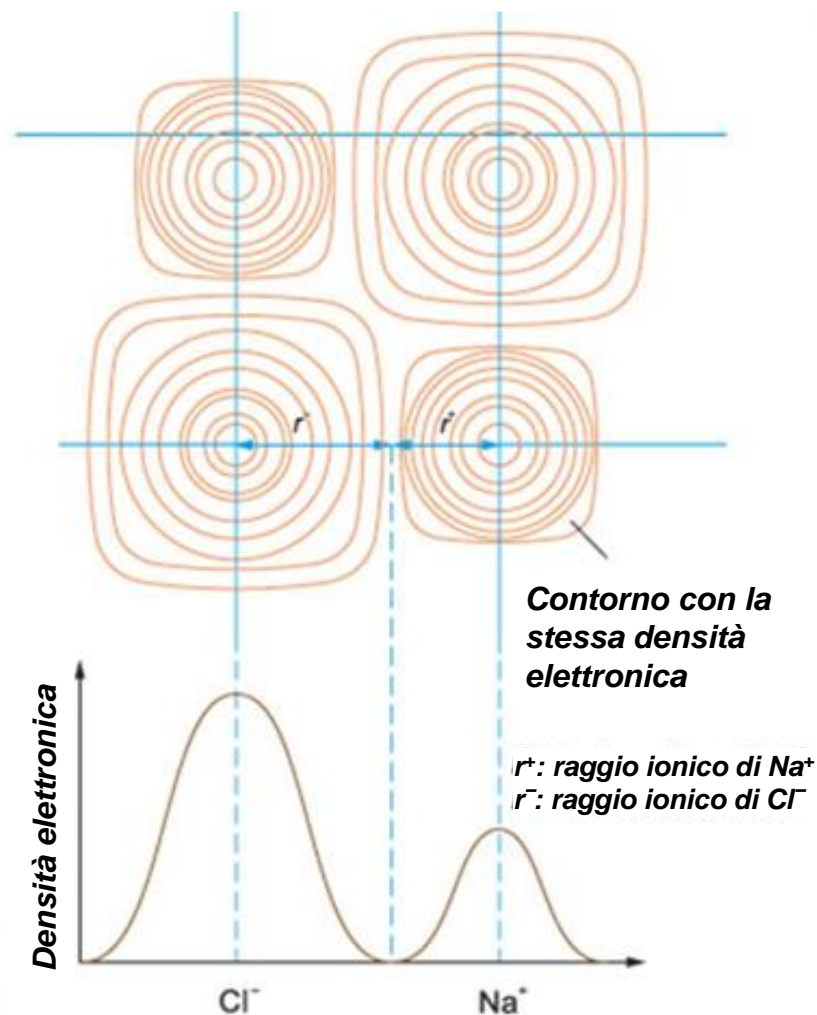
Raggio Ionico = $d - r(F, O\dots)$



L. Pauling:

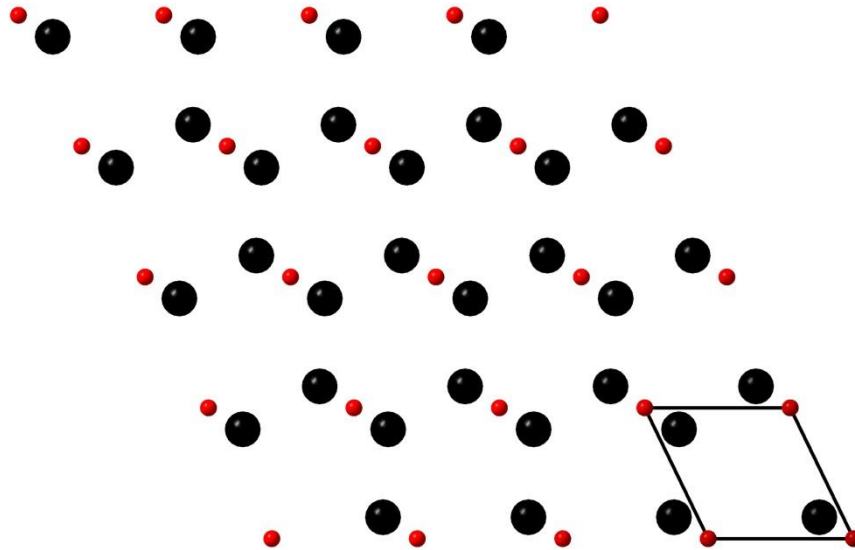
- **Si fissa il raggio di uno ione ad un valore ragionevole ($r(O^{2-}) = 140 \text{ pm}$)**
- **Si usa tale valore per stilare un insieme di valori auto-consistenti per altri ioni.**

Analisi per Diffrazione ai raggi-X

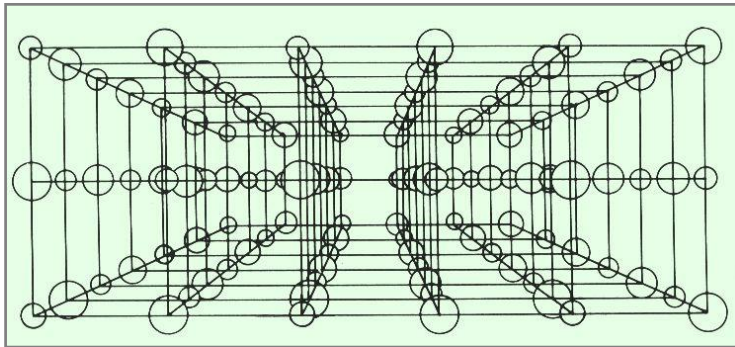




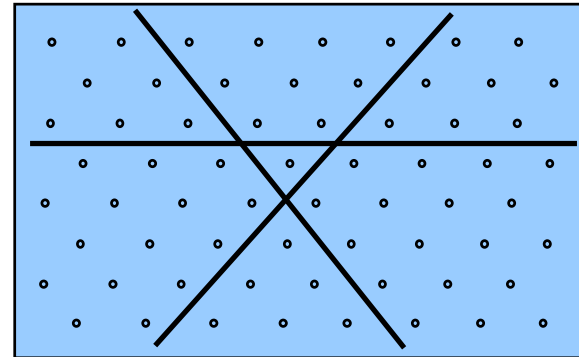
Esempio:
*struttura e reticolo
bidimensionale (2D)*



- **Reticolo**
 - *insieme di punti*
 - *nessuna informazione chimica, pura descrizione matematica*
 - *nessun atomo, ma punti e vettori di reticolo ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), cella unit.*
- **Motivo** (*tratto strutturale caratteristico, atomo, gruppo di atomi...*)
- **Struttura** = **Reticolo** + **Motivo**
 - *contiene informazione chimica (per es. intorno, lunghezza di legame...)*
 - *descrive la disposizione degli atomi.*



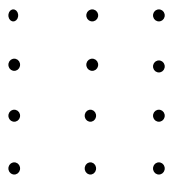
Modello di reticolo tridimensionale



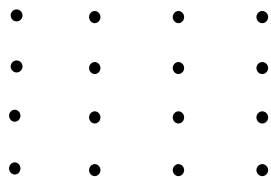
Direzioni preferenziali di frattura (linee nel piano in un reticolo 2D)

TIPI FONDAMENTALI DI RETICOLI BIDIMENSIONALI

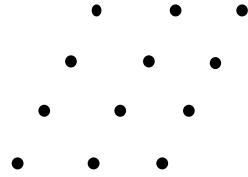
$a = b, \alpha = 90^\circ$



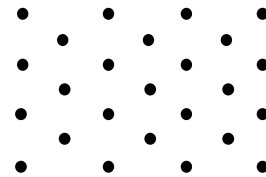
$a \neq b, \alpha = 90^\circ$



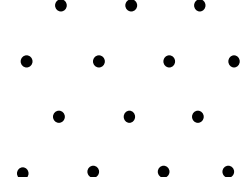
$a = b, \alpha \neq 90^\circ$



$a \neq b, \alpha \neq 90^\circ$



$a = b, \alpha = 60^\circ$



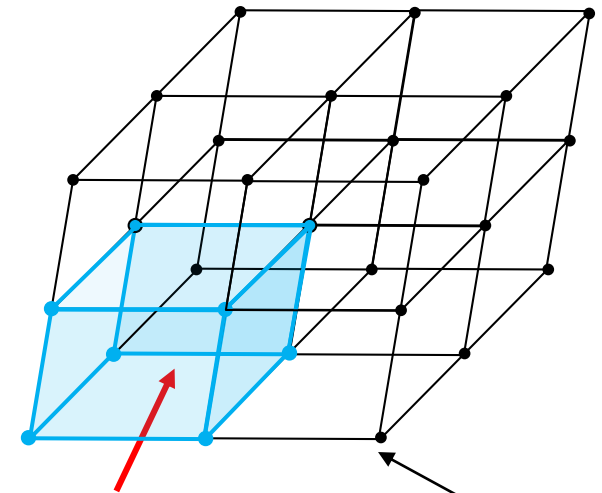


Cella Elementare

Cella Unitaria o **Cella Elementare**
(interconnessione di reticolo e struttura)

- una regione del reticolo da cui si può costruire l'intero cristallo per semplici spostamenti traslazionali
- Il contenuto della cella elementare rappresenta la composizione chimica (multipli della formula chimica)
- Cella primitiva: la cella più semplice, contiene un nodo reticolare ($8 \times 1/8$).
- La cella elementare è la più piccola unità con tutta la simmetria dell'intero cristallo e l'impaccamento 3D di celle elementari costituisce il **reticolo cristallino**.

reticolo cristallino 3D



Cella elementare

Nodo reticolare

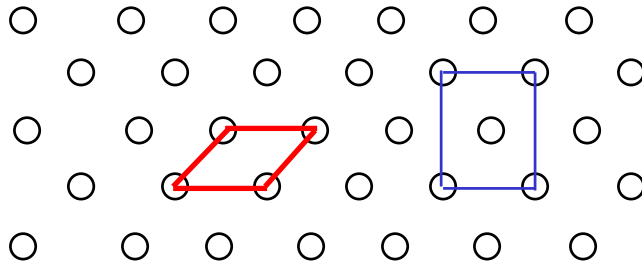
Convenzioni:

- 1. I bordi di cella devono, per quanto possibile, coincidere con gli assi di simmetria o i piani di riflessione*
- 2. Si deve scegliere la più piccola cella possibile (la cella primitiva) che rispetta 1.*

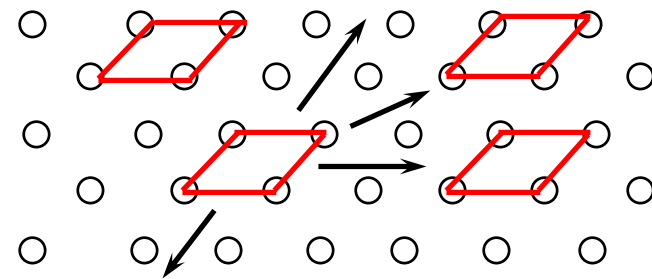


Cella Elementare

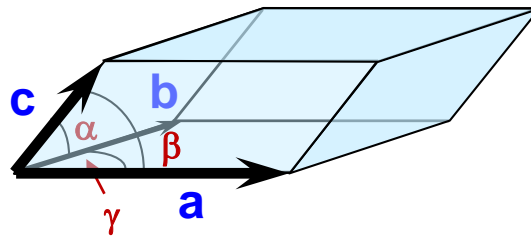
Disposizione tridimensionale più semplice di atomi che si ripete nell'intero reticolo cristallino.



Cella elementare
e
non elementare



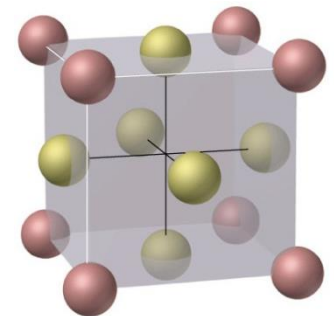
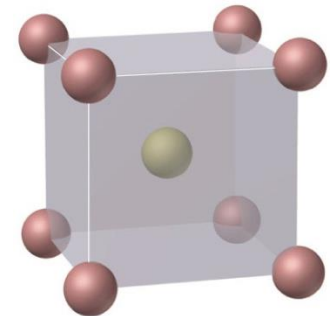
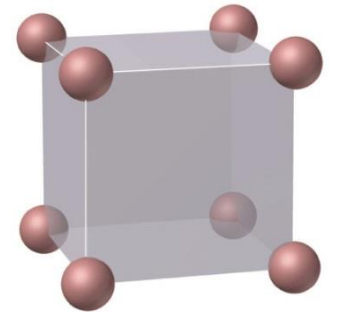
**Generazione del reticolo
per traslazione della cella
elementare in direzioni definite**



**Cella elementare tridimensionale - Parametri dimensionali caratteristici
3 dimensioni degli spigoli di cella (vettori): (a, b, c) e 3 angoli: (α, β, γ)**

Celle Elementari più Semplici

- I tre tipi comuni di celle elementari.
 - **Cubica Primitiva**, atomi ai vertici di un cubo,
 - ogni atomo condiviso da 8 celle elementari;
 - **Cubica a Corpo-centrato** (BCC), atomi ai vertici del cubo più uno al centro del cubo,
 - Gli atomi ai vertici sono condivisi con 8 celle elementari, l'atomo al centro è completamente all'interno della cella;
 - **Cubica a Facce-centrate** (FCC), atomi ai vertici del cubo più un atomo al centro di ciascuna faccia,
 - Gli atomi ai vertici sono condivisi con 8 celle elementari, quelli sulle facce sono condivisi tra due celle elementari.





Operazioni di Simmetria

Riflessione per piano
speculare



Rotazione secondo un
asse di simmetria



14 Reticoli di Bravais e Sistemi Cristallini

7 Reticoli Primitivi

1. Triclino
2. Monoclino
3. Ortorombico
4. Tetragonale
5. Romboedrico
(o Trigonale)
6. Esagonale
7. Cubico

- *milioni di strutture ma solo 7 sistemi cristallini*
- *Sistema cristallino = particolare restrizione riguardante la cella elementare*
- *Sistema cristallino = cella elementare con elementi di simmetria caratteristici*

7 Reticoli Complessi

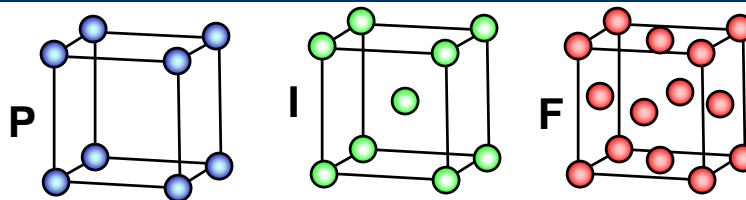
1. Monoclino a Base-Centrate
2. Ortorombico a Facce-Centrate
3. Ortorombico a Base-Centrate
4. Ortorombico a Corpo-Centrato
5. Tetragonale a Corpo-Centrato
6. Cubico a Facce-Centrate
7. Cubico a Corpo-Centrato

Reticoli Fondamentali di BRAVAIS (14)

CUBICO

$$a = b = c$$

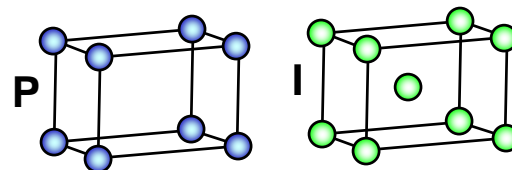
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONALE

$$a = b \neq c$$

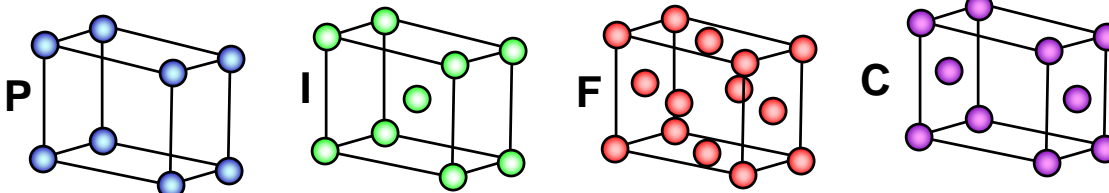
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTOROMBICO

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

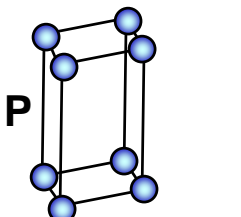


ESAGONALE

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

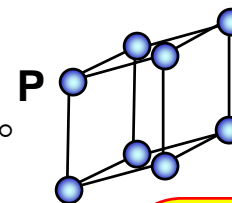
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONALE

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

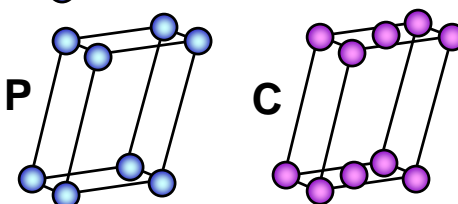


MONOCLINO

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

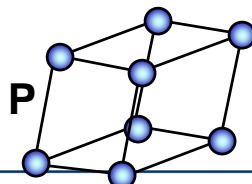
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINO

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Tipi di Celle Unitarie

P = Primitiva

I = a Corpo centrato

F = a Facce Centrate

C = a basi centrate

+

7 Classi Cristallografiche

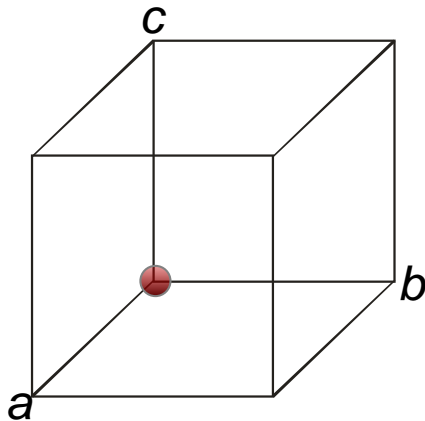


Sistema Cristallografico	Relazione Assiale/Angolare	Classi Cristallografiche
TRICLINO	$a \neq b \neq c$ $a \neq b \neq g \neq 90^\circ$	C_1 C_i 1 1
MONOCLINO	$a \neq b \neq c$ $a = g = 90^\circ, b \neq 120^\circ$	C_2 C_1 C_{2b} 222 mmm 2mm
ORTOROMBICO	$a \neq b \neq c$ $a = b = g = 90^\circ$	D_2 D_{2h} C_{2v} 222 mmm 2mm
TETRAGONALE	$a = b \neq c$ $a = b = g = 90^\circ$	S_d C_4 C_{4v} C_{4h} D_4 D_{4h} D_{2d} 4 4 4mm 4/m 422 4mmm 42m
TRIGONALE	$a = b = c$ $a = b = g \neq 90^\circ$	C_3 C_{3v} C_{3h} D_3 D_{3h} D_{3d} 3 3m 6 32 6m2 3m
ESAGONALE	$a = b \neq c$ $a = b = 90^\circ g = 120^\circ$	C_6 C_{6v} C_{6h} D_6 D_{6h} C_{3i} 6 6mm 6/n 622 6/mmm 3
CUBICO	$a = b = c$ $a = b = g = 90^\circ$	T T_d T_h O O_h 23 432 m3 432 m3m

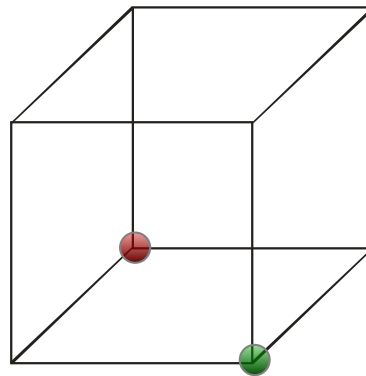


“ $[110]$ ”

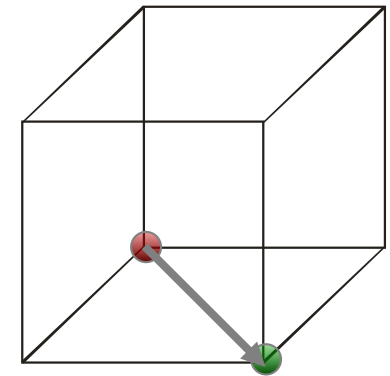
Procedure in tre stadi



1. Scelta 000



2. Segnare la posizione
del secondo punto



3. Tracciare il vettore

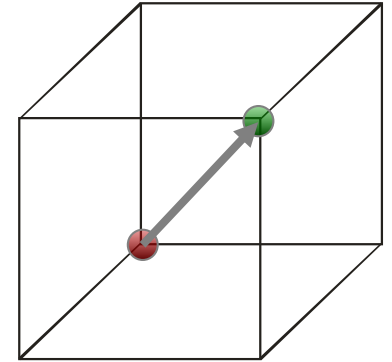
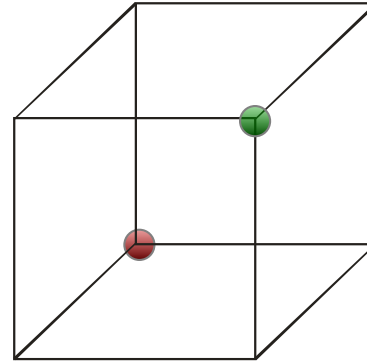
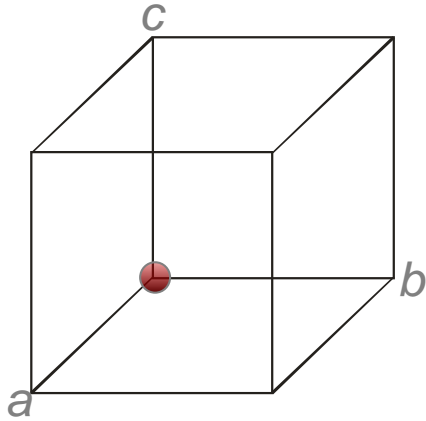
Convenzione: sistema di coordinate sulla destra

- **dito medio: a**
- **indice: b**
- **pollice: c**

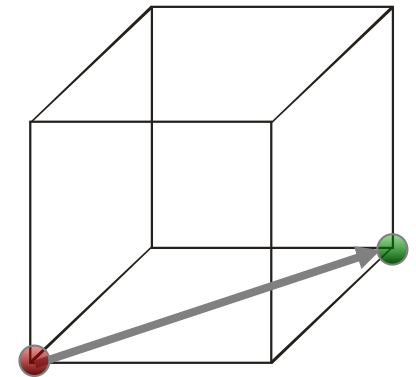
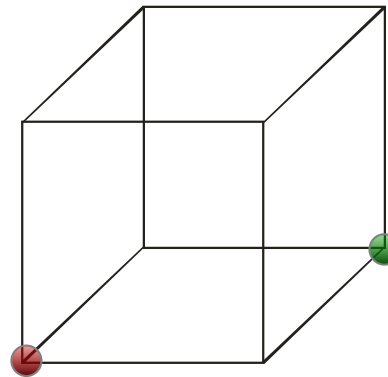
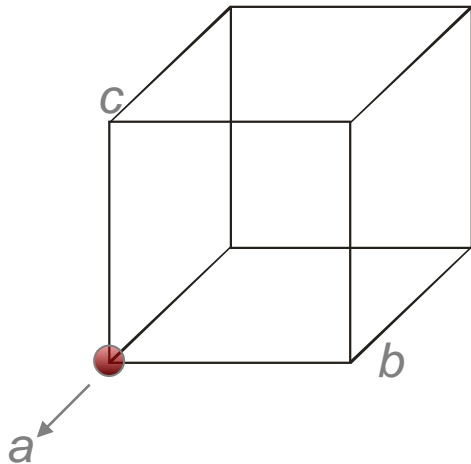


Indici delle Direzioni nello Spazio – Esempi

$[111]$



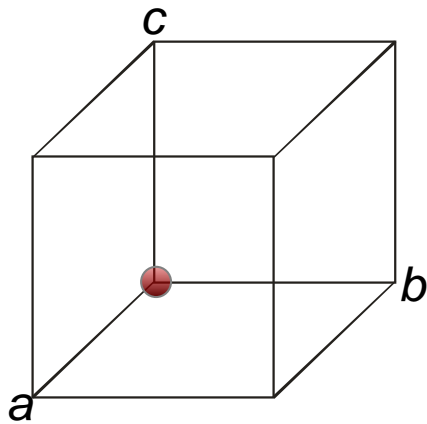
$[\bar{1}10]$



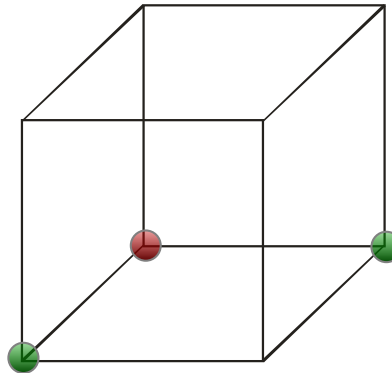


Indici dei Piani nello Spazio

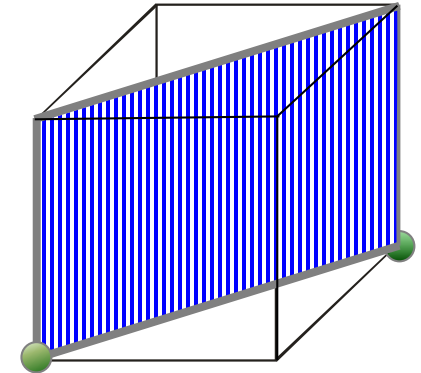
“(110)” Procedura in tre stadi



1. Scelta 000



2. Segnare l'intercetta ($1/h$ $1/k$ $1/l$)
degli assi (se possibile)

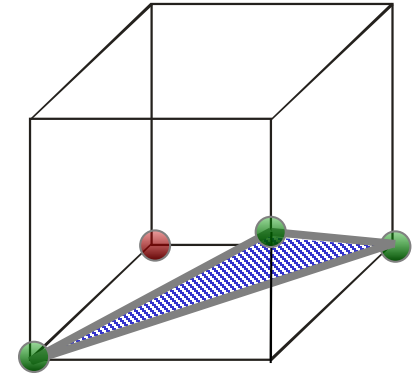
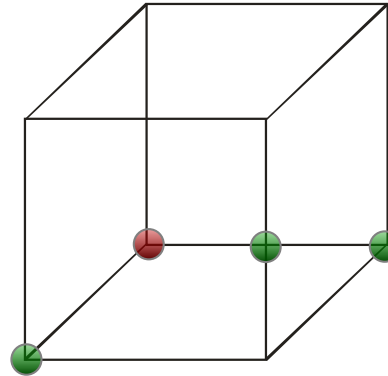
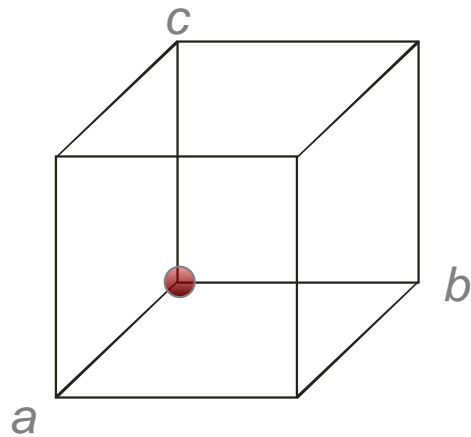


3. Tracciare il piano

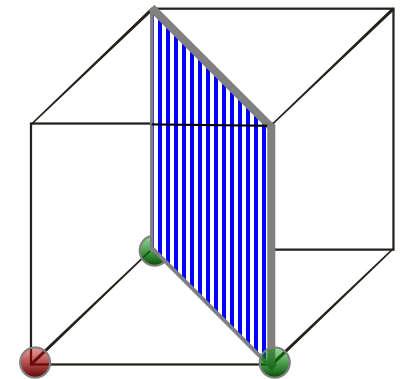
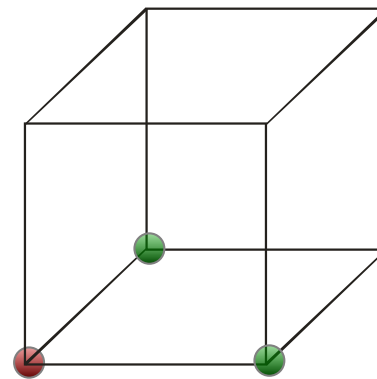
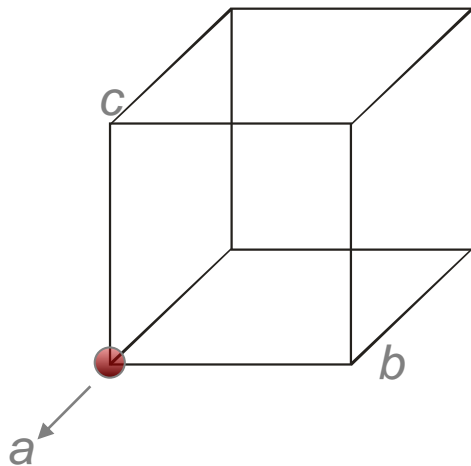
Convenzione: sistema di coordinate a destra

Indici dei Piani nello Spazio - Esempi

(112)



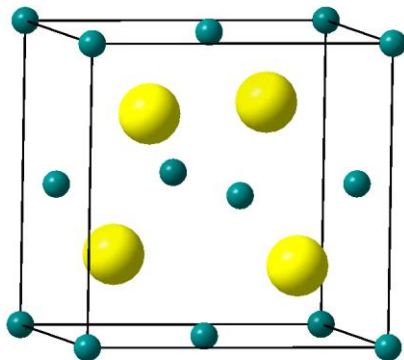
$(1\bar{1}0)$



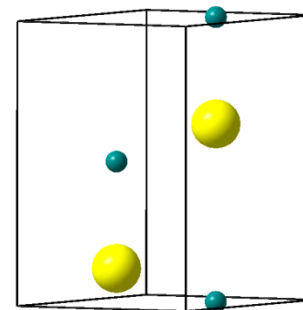


- Celle rettangolari :
 - atomo completamente all'interno della cella: vale = 1.0
 - atomo sulla faccia della cella: vale = 0.5
 - atomo su uno spigolo della cella : vale = 0.25
 - atomo sul vertice della cella: vale = 0.125

Esempio 1: Sfalerite



Esempio 2: Wurzite



- *notazione Wyckoff: numero di particolari atomi per cella elem.*



Dati cristallografici

Formula totale

Mg_2SiO_4 (Olivina)

Sistema cristallografico

ortorombico

Gruppo spaziale

$Pbnm$ (no. 62)

Dimensioni cella elementare

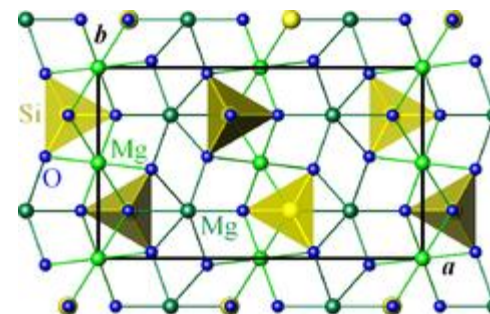
$a = 4.75(2) \text{ \AA}$,

$b = 10.25(4) \text{ \AA}$,

$c = 6.00(2) \text{ \AA}$

Z

4



Coordinate Atomiche

Atomo	Ox.	Wyck.	x	y	z
Mg1	+2	4a	0.00000	0.00000	0.00000
Mg2	+2	4c	0.00995(600)	0.27734(600)	0.75000
Si1	+4	4c	0.07373(500)	0.4043(50)	0.25000
O1	-2	4c	0.23242(1000)	0.0918(100)	0.75000
O2	-2	4c	0.2793(100)	0.05078(1000)	0.25000
O3	-2	8d	0.22266(1000)	0.33594(1000)	0.46289(1000)



Dati cristallografici

Formula totale	$\text{Cu}_{0.8} \text{In}_{2.4} \text{Se}_4$
Sistema cristallografico	tetragonale
Gruppo spaziale	$I-4 2 m$ (no. 121)
Dimensioni cella elementare	$a = 5.7539(3) \text{ \AA}$ $c = 11.519(1) \text{ \AA}$
Z	2

Coordinate Atomiche

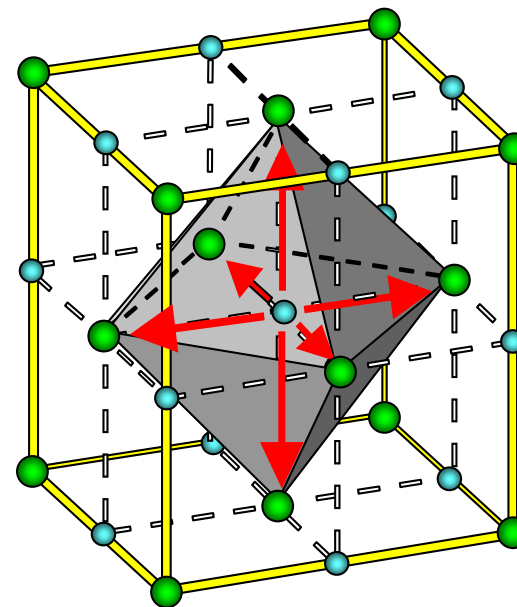
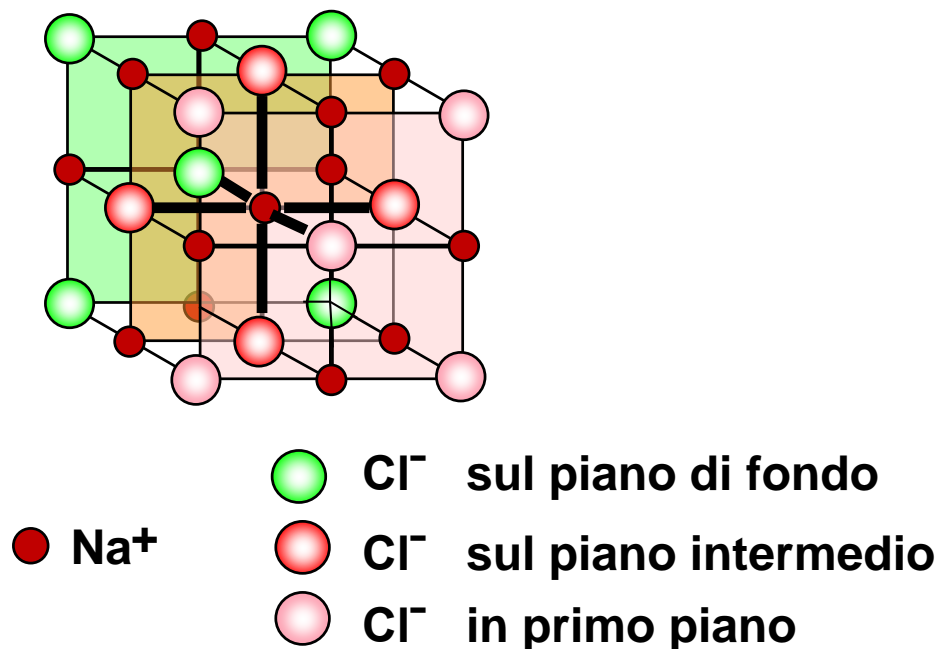
Atomo	Ox.	Wyck.	Occ.	x	y	z
Cu1	+1	$2a$	0.8	0	0	0
In1	+3	$4d$	1.0	0	1/2	1/4
In2	+3	$2b$	0.4	0	0	1/2
Se1	-2	$8i$	1.0	1/4	1/4	1/8

- **Fattore Occ.< 1.0: mescolanza di atomi e vacanze sulla stessa posizione**
- **Calcolo della composizione: Cu: 2×0.8 ; In: $4 \times 1 + 2 \times 0.4$; Se: 8×1**

Numero di Coordinazione in Solidi

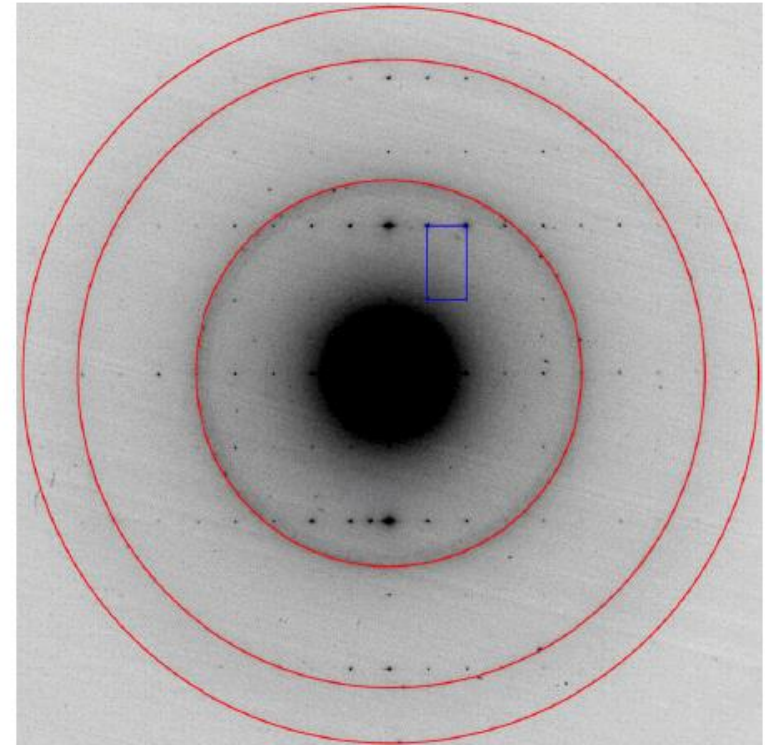
Il Numero di Coordinazione è il numero degli atomi o ioni a contatto diretto con un determinato atomo o ione in un reticolo cristallino: varia con il tipo di reticolo ed è legato alle dimensioni degli atomi o ioni.

In NaCl il Numero di Coordinazione dello ione Na^+ e dello ione Cl^- è 6 (geometria ottaedrica). In CsCl il N.C. è 8, mentre nella blenda (ZnS) è 4.



Determinazione della Struttura dei Solidi

- Tecniche diffrattometriche (raggi X, neutroni)
- Tecniche di scansione termica
- Tecniche dimensionali
- Tecniche spettroscopiche
- Tecniche superficiali
 - BET
 - AFM
 - Microscopia elettronica
 - SEM
 - TEM



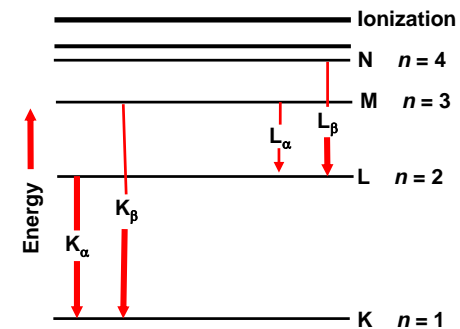
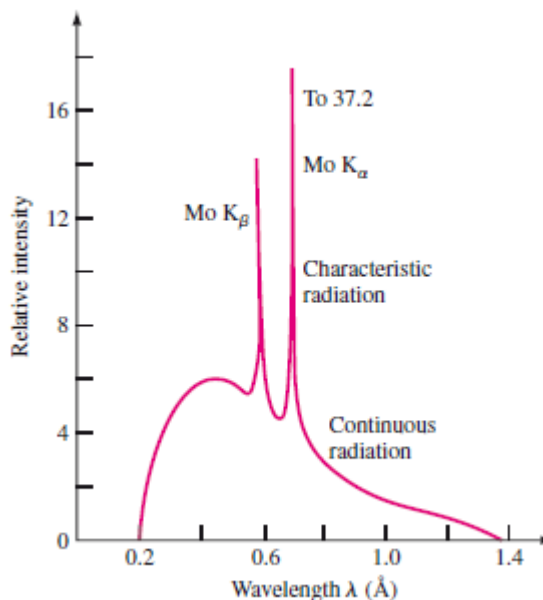
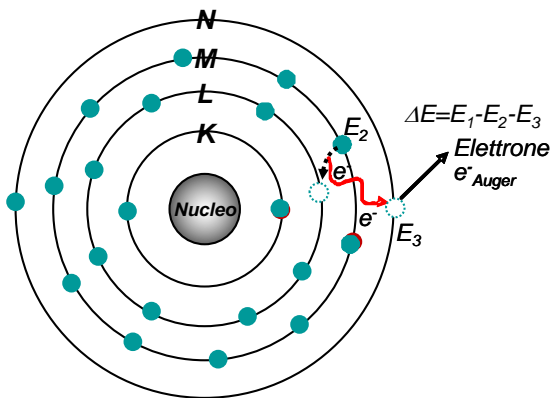
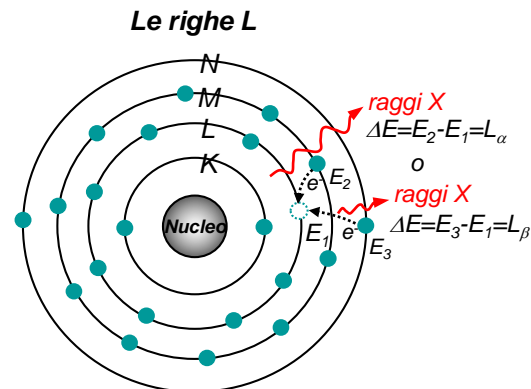
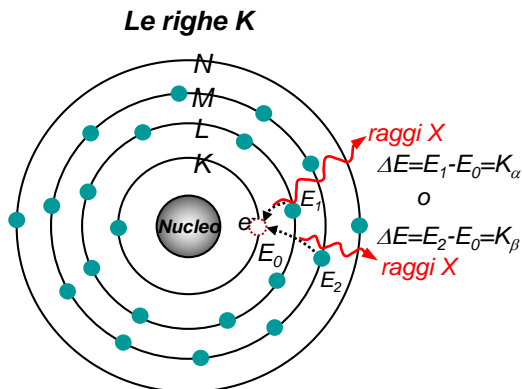
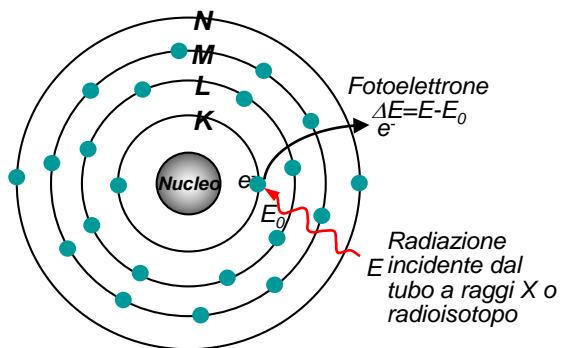


Diffrazione ai Raggi X

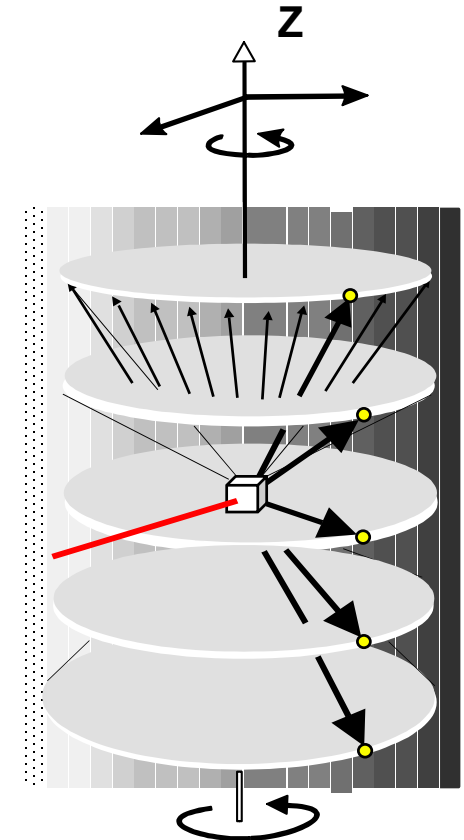
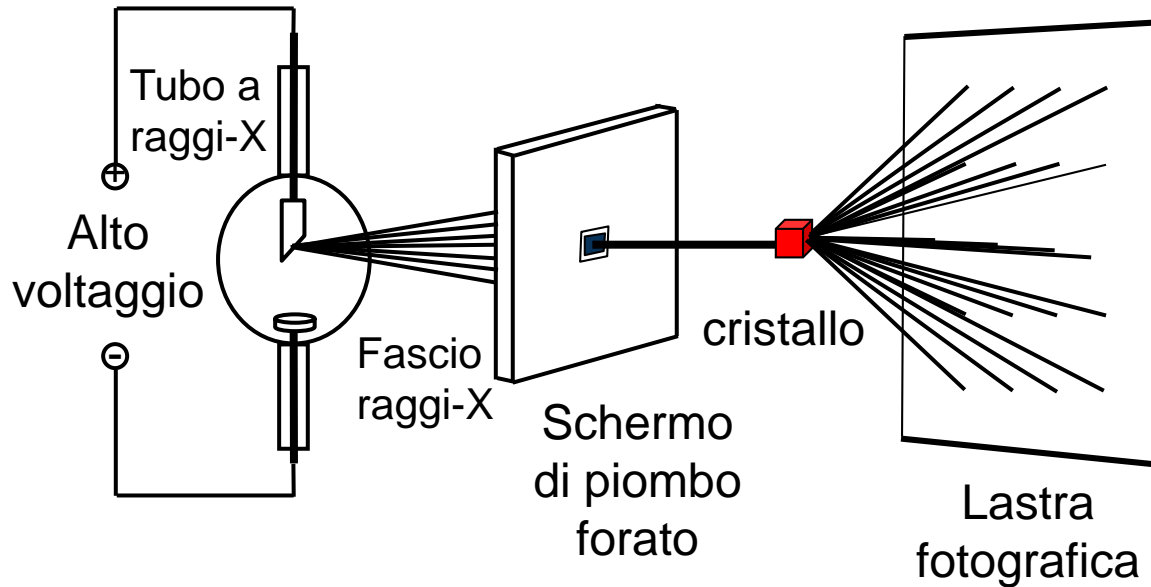
- Quando delle onde vengono fatte passare attraverso una piccola fenditura esse sono diffratte.
- Quando delle onde vengono fatte passare attraverso un reticolo di diffrazione (molte piccole fenditure in parallelo) esse interagiscono a formare un reticolo di diffrazione (aree di luce e aree scure).
- Una diffrazione efficiente si verifica quando la lunghezza d'onda della luce è vicina alle dimensioni delle fenditure.
- La spaziatura tra gli strati in un cristallo è di 2 - 20 Å, che corrisponde all'intervallo dei raggi X.



Assorbimento di Raggi X, Generazione di Raggi-X e Fluorescenza a Raggi X



Diffrazione ai Raggi-X



Equivalente alla visione su uno schermo di una diapositiva illuminata da una **luce monocromatica** (laser)



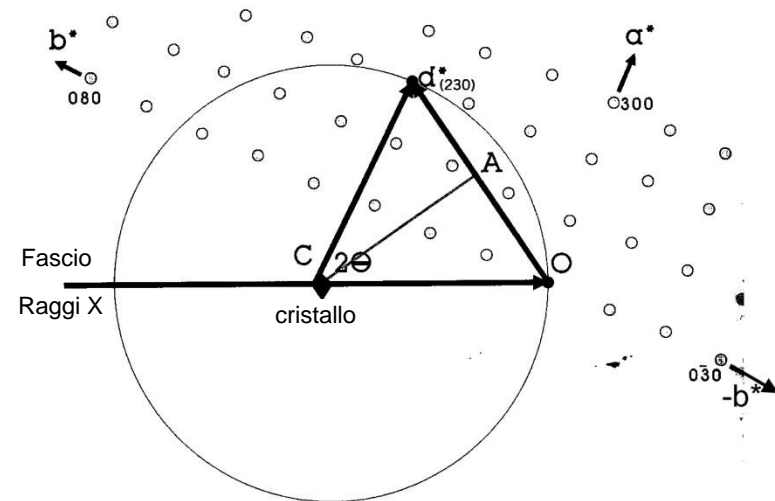
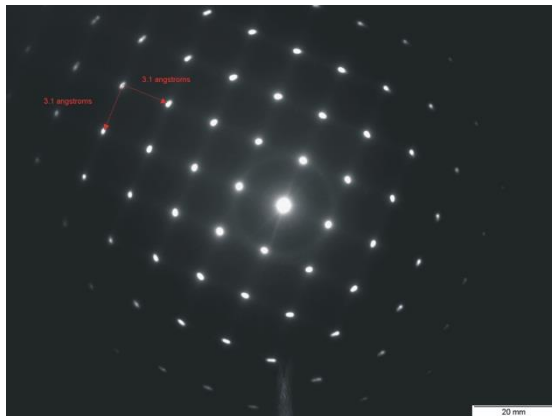
Diffrazione ai raggi X (cristallografia a raggi X):

- I raggi X vengono fatti passare attraverso il cristallo e sono rivelati da un piatto fotografico o da un fotomoltiplicatore.
- Il piatto fotografico ha una macchia brillante al centro (raggio incidente) ma anche un reticolo di diffrazione.
- Ogni impaccamento ravvicinato ordinato produce un diverso reticolo di diffrazione.
- Conoscendo il reticolo di diffrazione, si può calcolare le posizioni degli atomi richiesti per produrre quel reticolo.
- Si calcola la struttura di un cristallo in base alla conoscenza del reticolo di diffrazione.



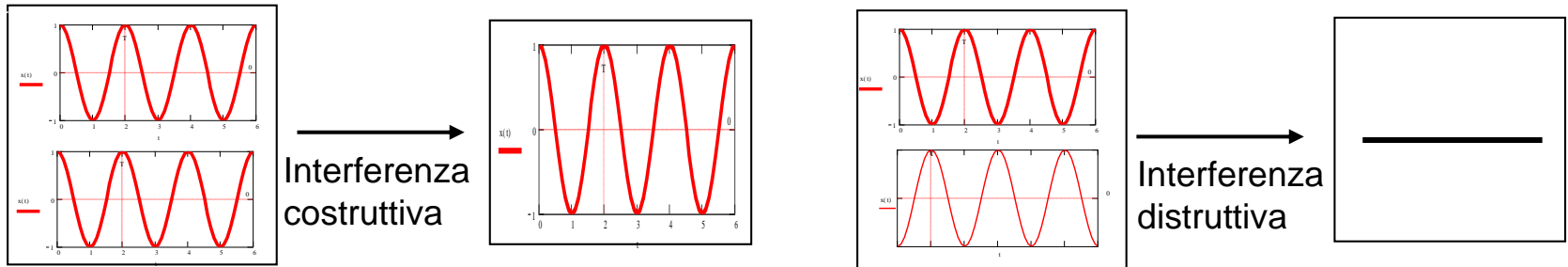
Diffrazione da Cristallo Singolo (SCD)

- I raggi X che colpiscono un cristallo singolo producono macchie di diffrazione in una sfera attorno al cristallo.
 - Ogni macchia di diffrazione corrisponde ad un singolo piano (hkl)
 - La distribuzione delle macchie di diffrazione dipende dalla struttura del cristallo e dal suo orientamento nel diffrattometro
 - L'intensità dei picchi è legata al numero di atomi nei piani.
 - Le condizioni di diffrazione si apprezzano bene con la sfera di Ewald nello spazio reciproco.



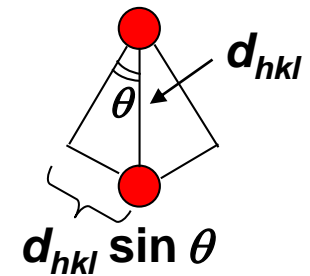
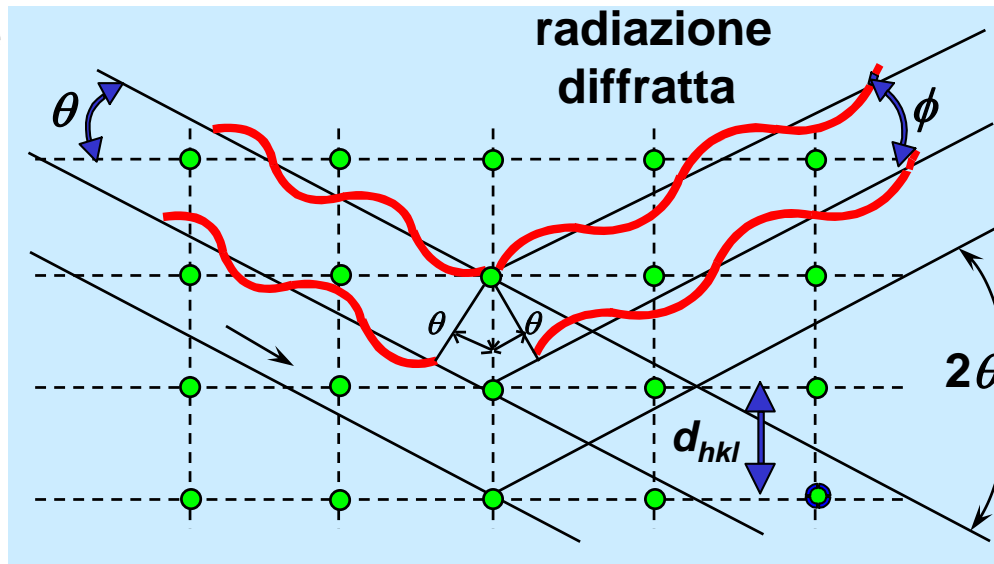
Sfera di riflessione di Ewald con il cristallo ruotato in modo che il punto (230) del reticolo reciproco lo tocchi, permettendo la diffrazione

Condizioni per la Diffrazione di Bragg



radiazione
incidente
(raggi X)

piani
cristallografici



Legge di Bragg

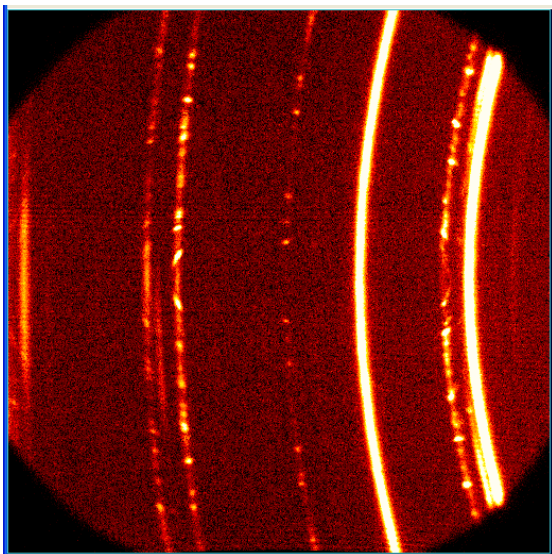
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Per piani paralleli di atomi, spazati di d_{hkl} , si ha interferenza costruttiva solo rispettando la legge di Bragg.

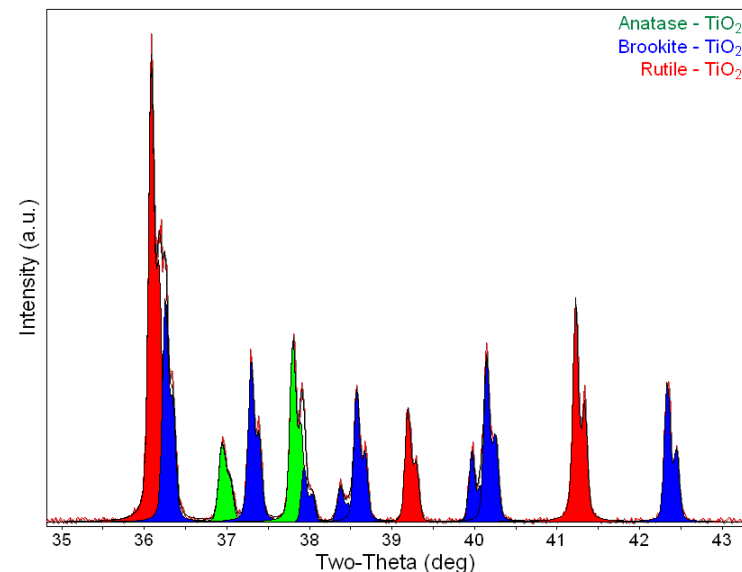
Diffrazione di Polveri con Raggi X (XRPD)

Le polveri cristalline (campioni sinterizzati, metalli, rivestimenti, film, ecc.) sono analizzabili mediante Raggi X come i solidi monocristallini.

La tecnica XRPD si usa per determinare la composizione di fasi, i parametri di cella, la struttura cristallina, la dimensione dei cristalliti e la tessitura.



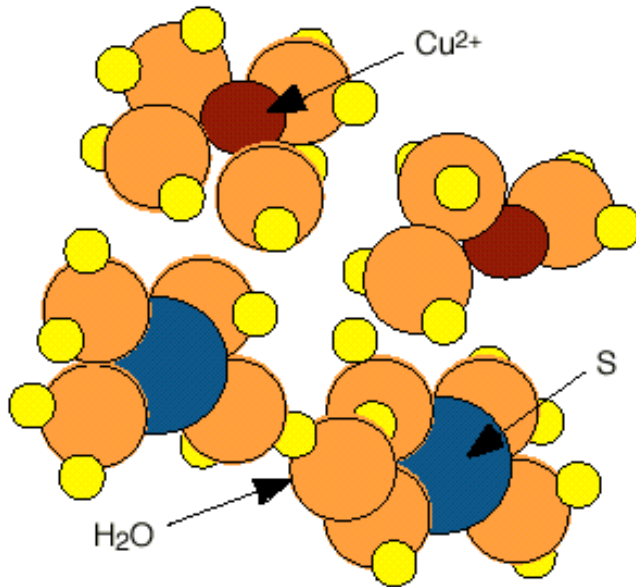
Miscela di grani fini e grossi
in una lega metallica



Identificazione di diverse fasi in
polveri di TiO_2



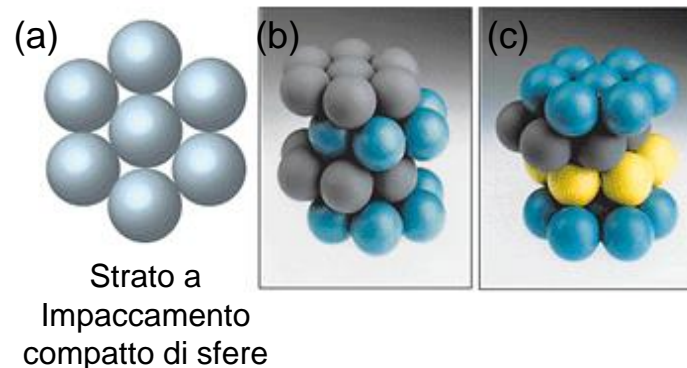
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

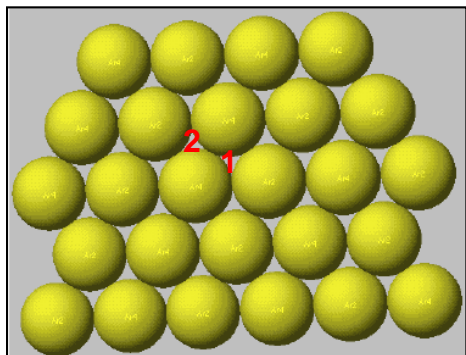


I cristalli di solfato di rame sono costituiti da unità ripetitive contenenti due unità di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ogni ione Cu^{2+} è coordinato ottaedricamente con 6 atomi di ossigeno, quattro dell' H_2O e 2 degli ioni SO_4^{2-} , (di cui uno immediatamente sopra e non riportato). La quinta molecola di H_2O di idratazione (quella indicata) è legata con legami di idrogeno agli atomi di ossigeno degli ioni solfato di due unità adiacenti.

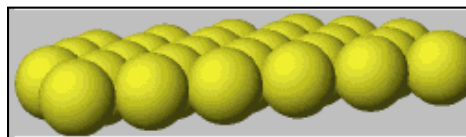
Impaccamento Compatto di Sfere in 2D e 3D

- Considerando gli atomi come sfere, si può costruire un cristallo impaccando delle sfere in un piano nel modo più compatto possibile (2D) e disponendo sopra questo primo strato degli altri strati compatti.
- Non c'è alternativa nel porre il secondo strato di sfere compatte sul primo strato (nelle cavità del primo strato).
- Ma si hanno due scelte diverse quando si pone il terzo strato di sfere:
 - Il terzo strato eclissa il primo (disposizione ABAB). Questa organizzazione è detta impaccamento esagonale compatto (hcp);
 - Il terzo strato è in una posizione diversa rispetto al primo (disposizione ABCABC), l'impaccamento è cubico compatto (ccp).

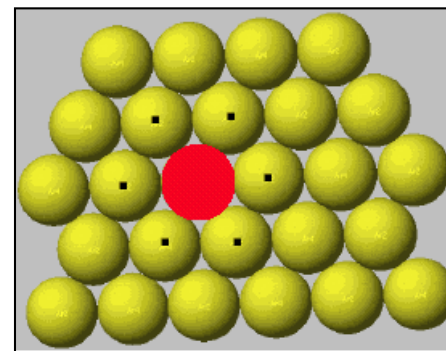




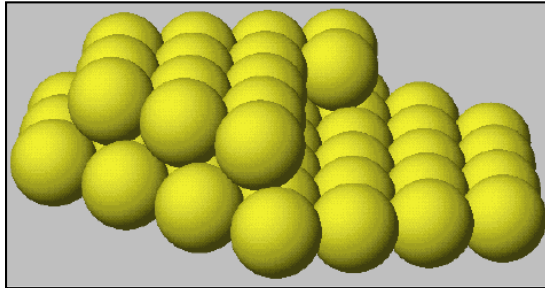
**Strato compatto di sfere.
Ogni sfera è circondata
da altre sei sfere (N.C. = 6)**



Visione laterale

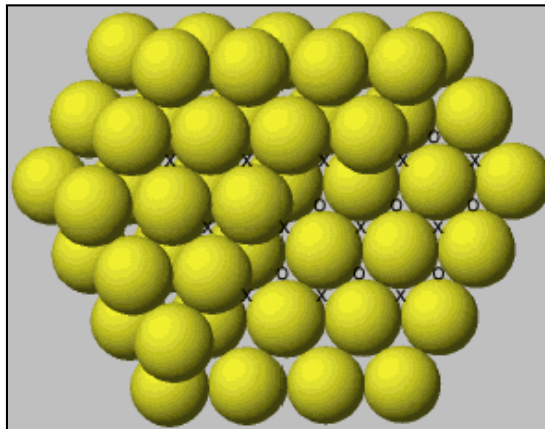


Atomi sferici o qualsiasi oggetto sferico si dispone nel modo più compatto adottando questa disposizione spaziale.



Visione laterale

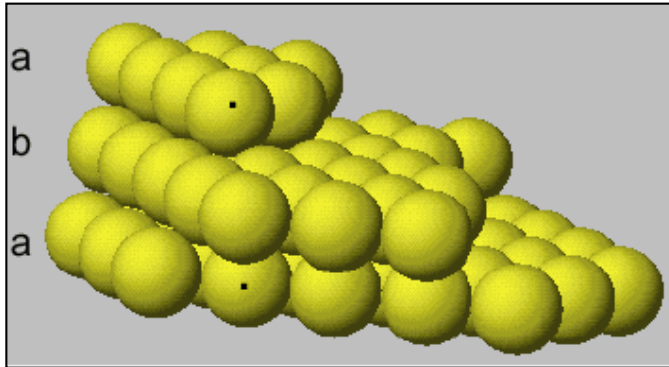
secondo strato come il precedente ma spostato in modo che le nuove sfere occupano 1/2 dei buchi del primo strato.



Visione dall'alto
(occupa o ma non x)



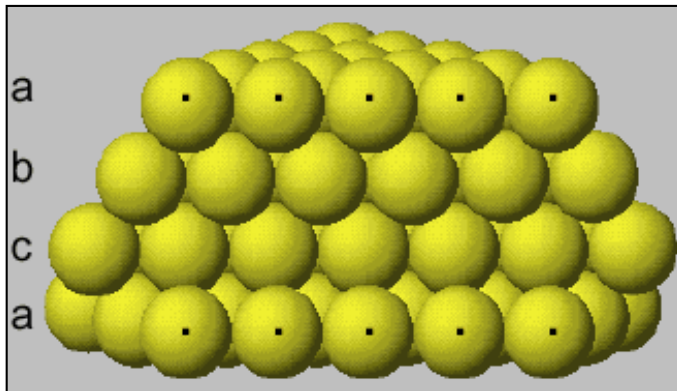
Impaccamento Compatto di Sfere (3° e 4° strato - HCP e CCP)



1) Impaccamento esagonale compatto (HCP)

Il terzo strato occupa i buchi o del 2° strato, direttamente sopra il primo

Sequenza strati : ababab.....



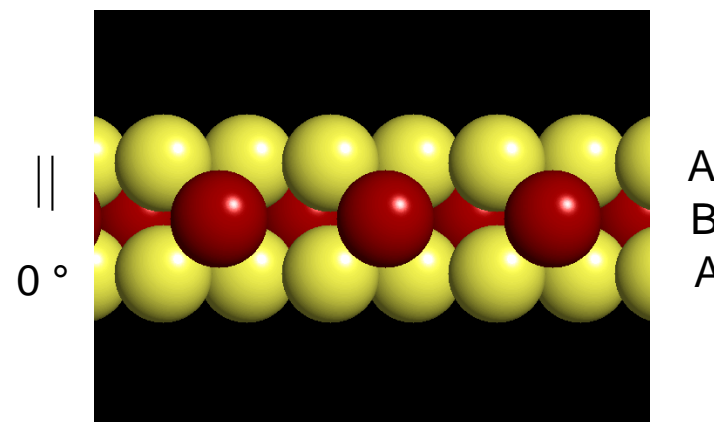
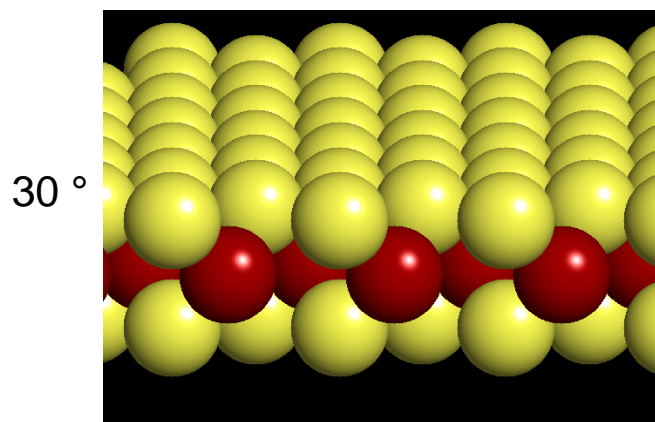
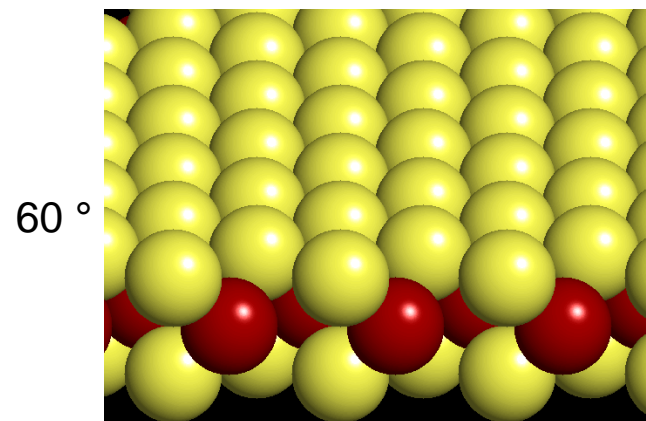
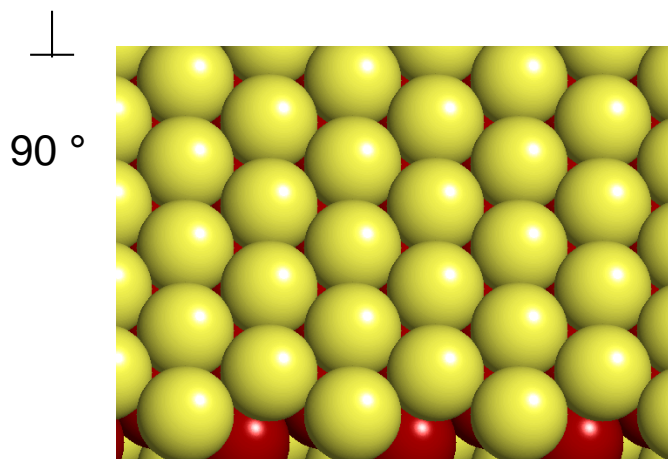
2) Impaccamento cubico compatto (CCP)

Il terzo strato occupa i buchi x del 2° strato, il quarto strato è in asse con il primo.

Sequenza strati : abcabc.....



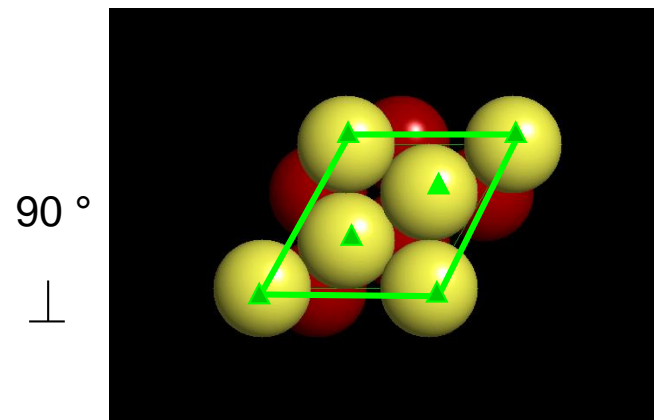
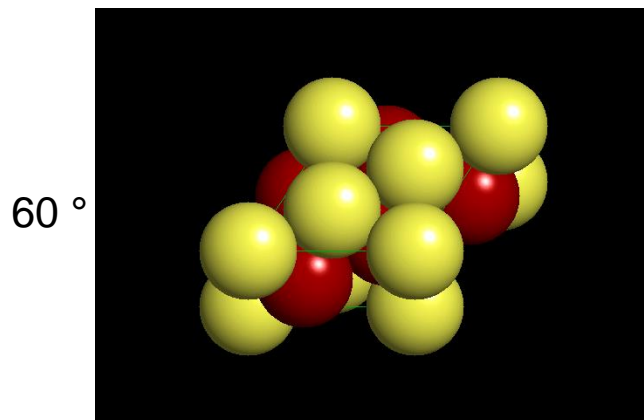
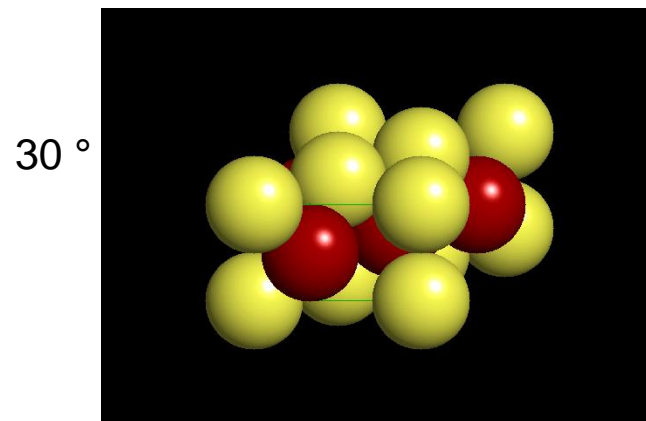
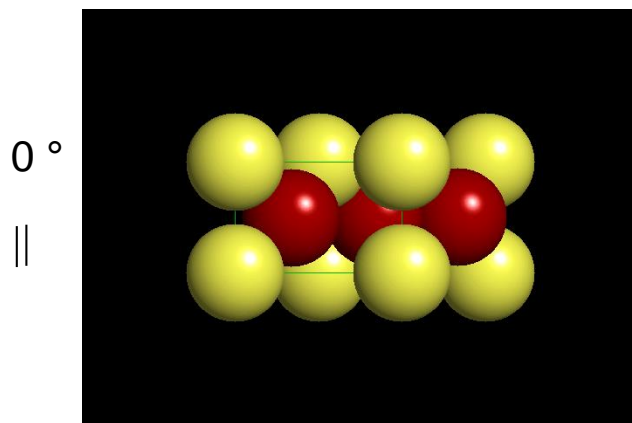
Impaccamento Esagonale Compatto (visioni degli strati a diverse inclinazioni)





Cella Elementare HCP

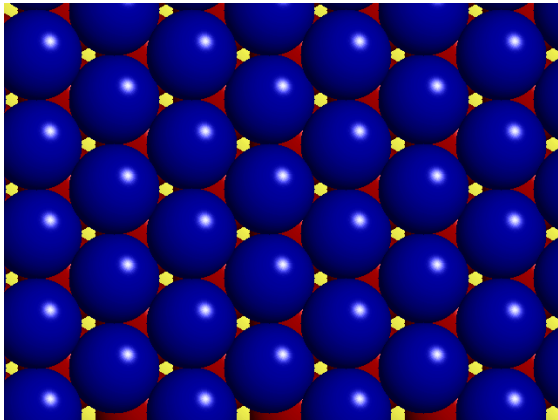
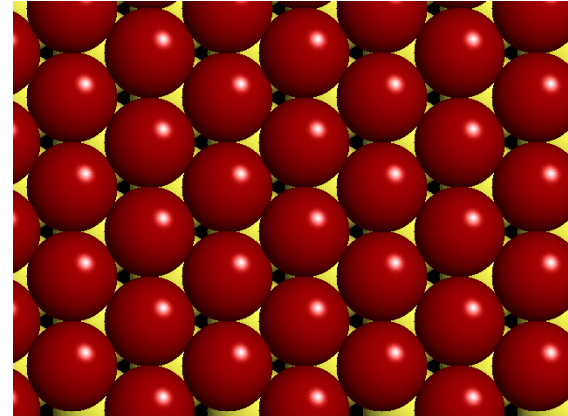
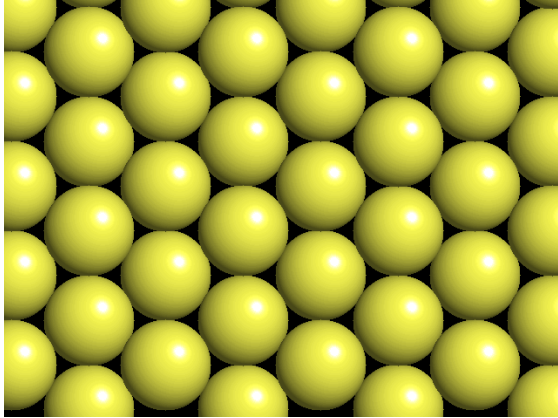
Vista di lato della cella elementare HCP



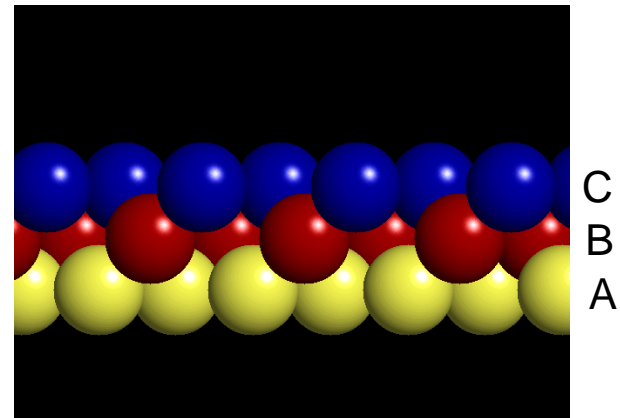
Vista dall'alto della cella elementare HCP



Impaccamento Cubico Compatto di Sfere

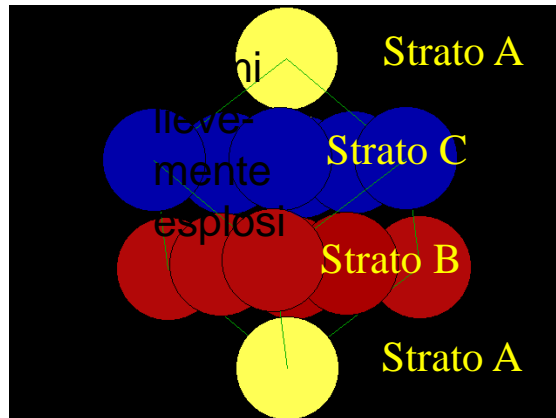


Gli strati di atomi blu sono ora in un'unica posizione sopra i buchi tra gli atomi negli strati A e B

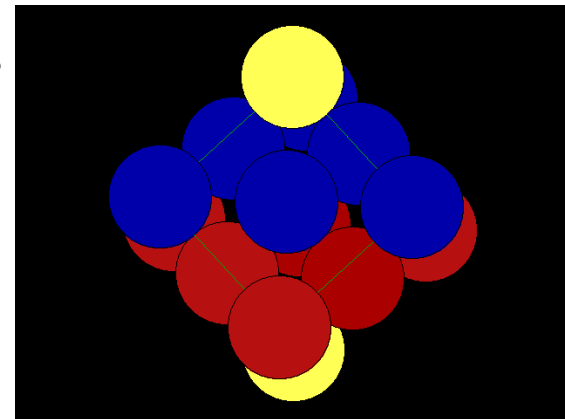




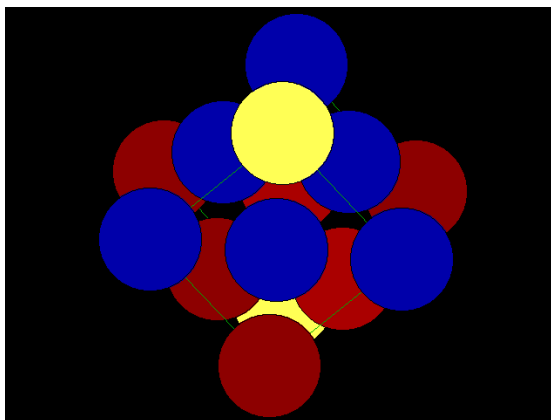
Impaccamento Cubico Compatto di Sfere



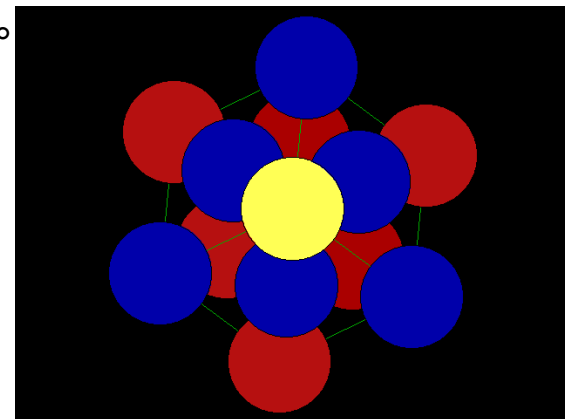
30 °



60 °

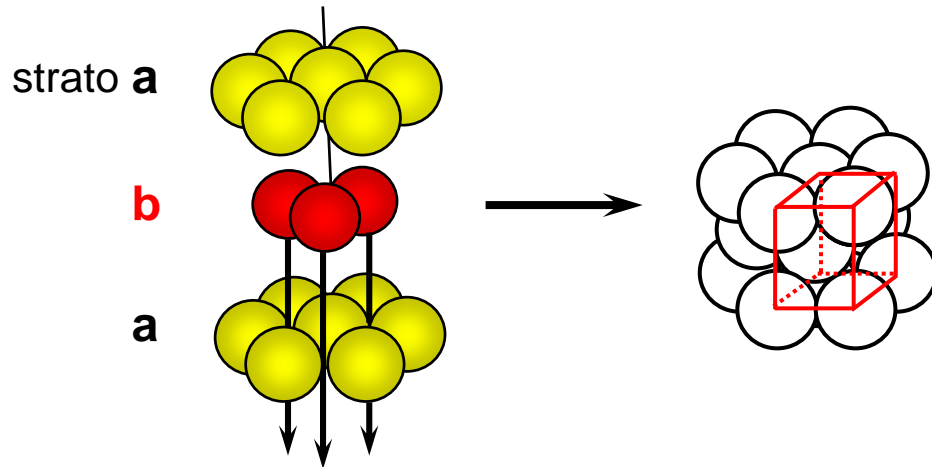


90 °

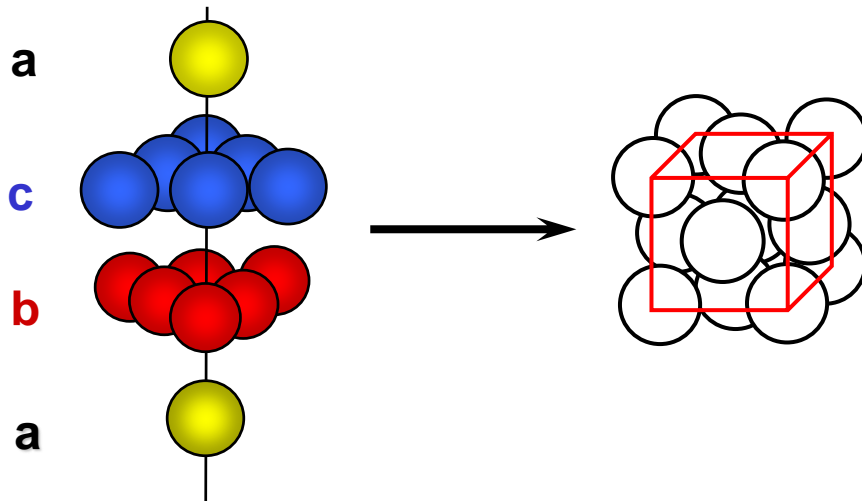
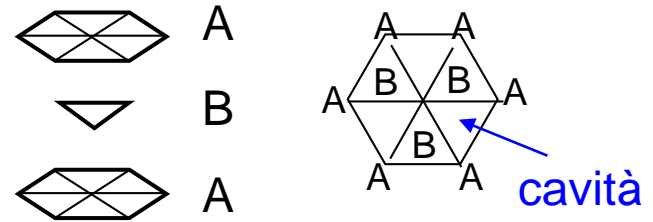




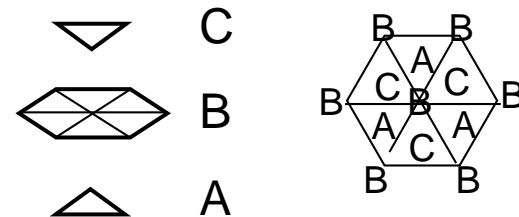
Impaccamento Compatto in Metalli



A) Sfere del terzo strato sopra quelle del primo strato. Cella elementare esagonale compatta.

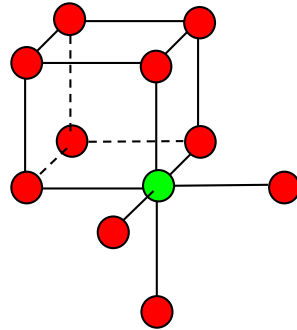


B) Sfere del quarto strato sopra quelle del primo strato. Cella elementare cubica compatta.

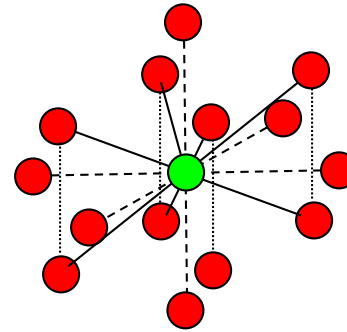


Tipi di Impaccamenti Compatti

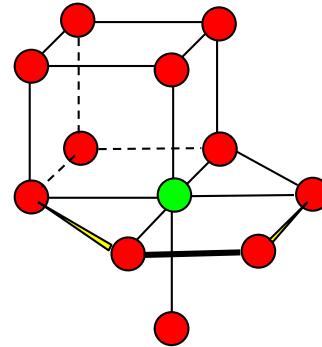
**Cubico
semplice**



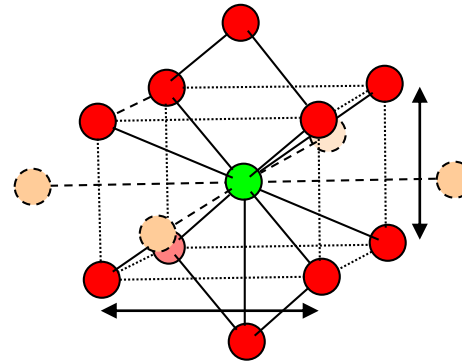
**Esagonale
semplice**



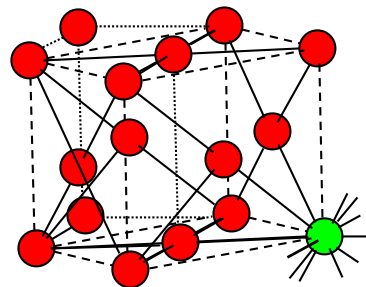
**Cubico a
corpo-centrato**



**Tetragonale a
corpo-centrato**

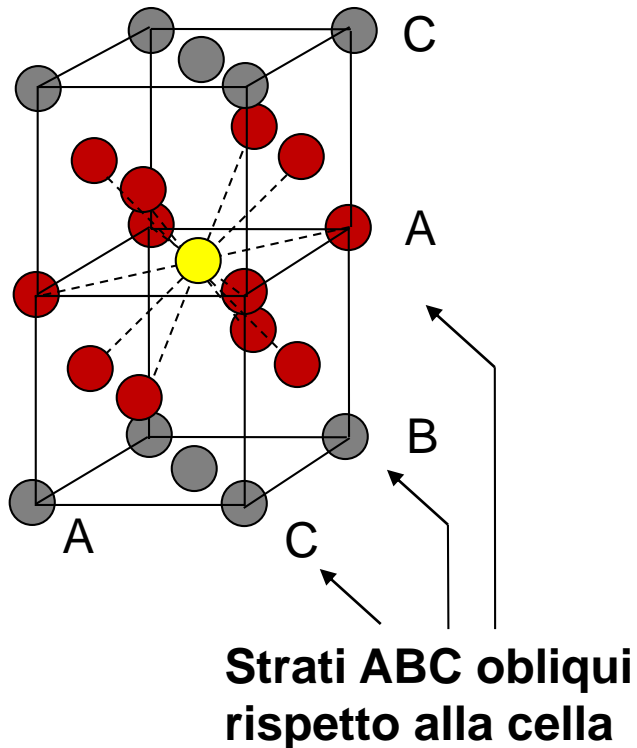


**Cubico
compatto**



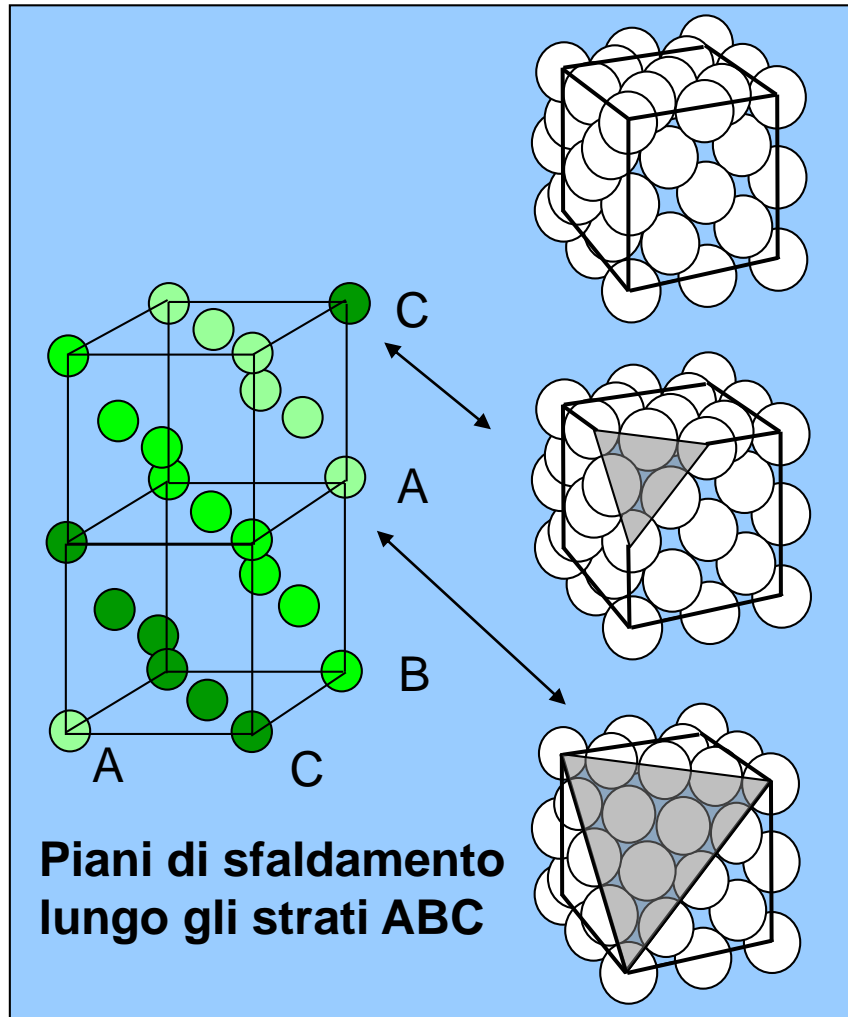
Reticolo Cubico Compatto (CCP) - Rame

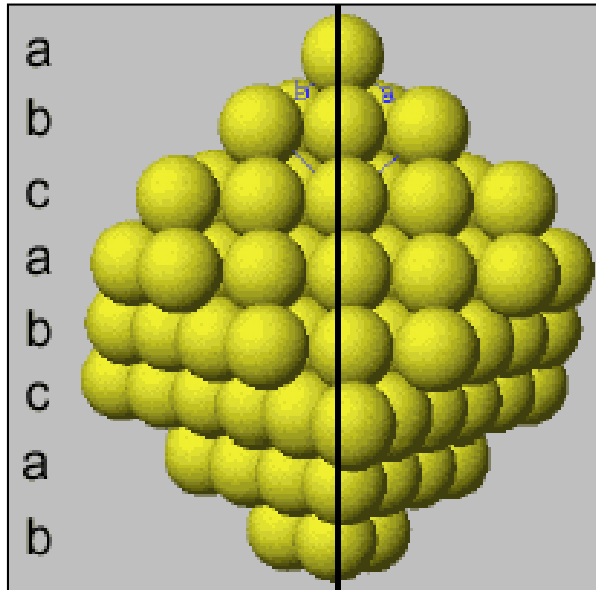
N° atomi più vicini : 12 (CN)
= Numero di coordinazione



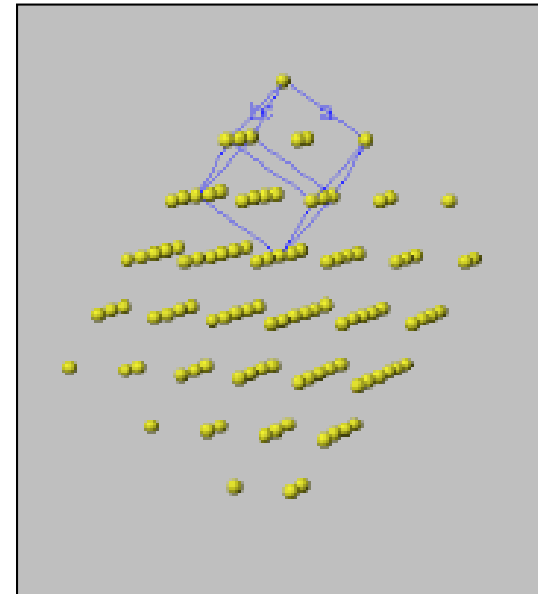
(Cu, Ag, Au, Al, Ni, Pd, Pt ...)

Strato dell'impaccamento compatto: (111)

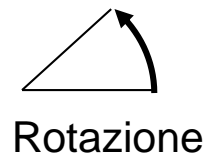
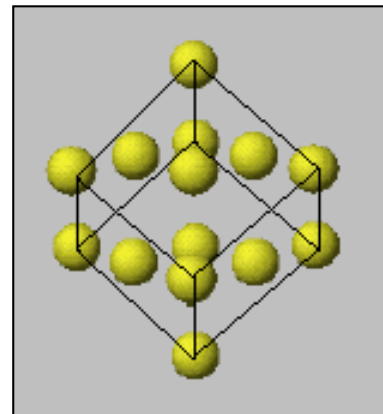
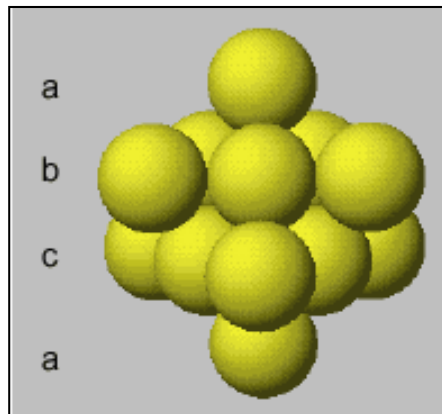




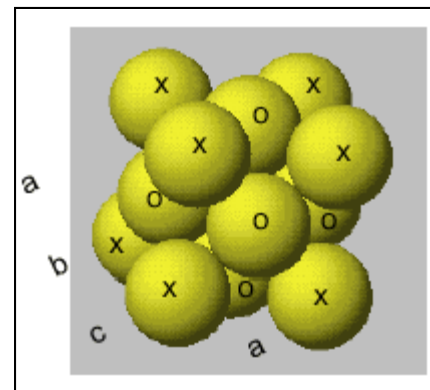
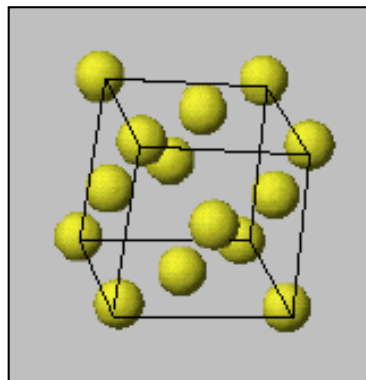
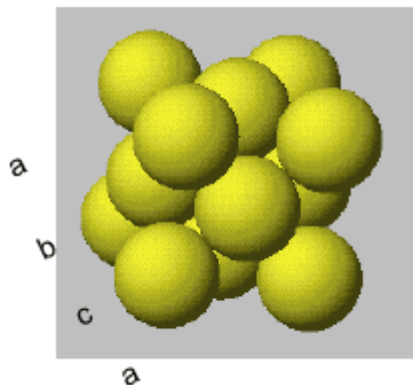
**La diagonale del cubo è
perpendicolare agli strati**



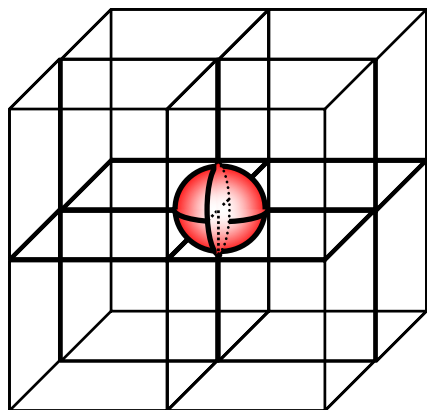
**L'unità minima è un cubo:
cella elementare ruotata di
45 ° rispetto ai piani**



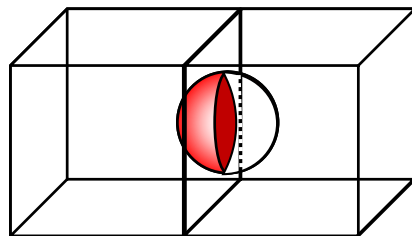
Reticolo CCP : cella elementare cubica a facce centrate (FCC)



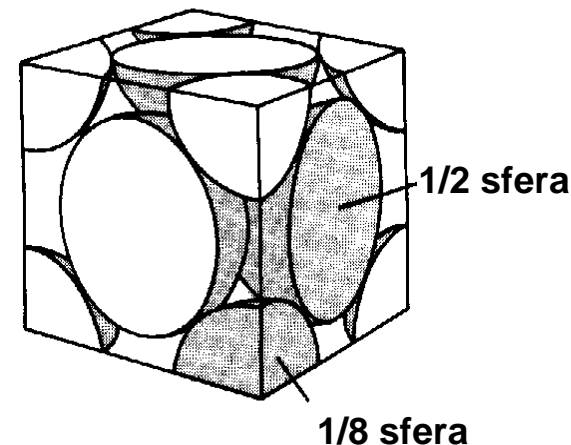
8 x ai vertici del cubo
6 o al centro delle facce



Una sfera sul vertice di un cubo è ripartita tra 8 cubi contigui. In ogni cubo è presente $1/8$ di sfera.



Una sfera sul lato di un cubo è ripartita tra 2 cubi contigui. In ogni cubo è presente metà sfera.



La cella unitaria cubica a faccia centrata contiene complessivamente 4 sfere (4 punti reticolari)

$$\text{Punti reticolari} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

Informazioni Deducibili dalla Struttura

L'argento metallico ha una struttura CCP. Determinarne la densità.

Raggio atomo di Ag $r = 144 \text{ pm} = 1.44 \text{ \AA}$

Densità = massa / volume

Volume = e^3

diagonale $f = r + 2r + r = 4r$

dal triangolo equilatero:

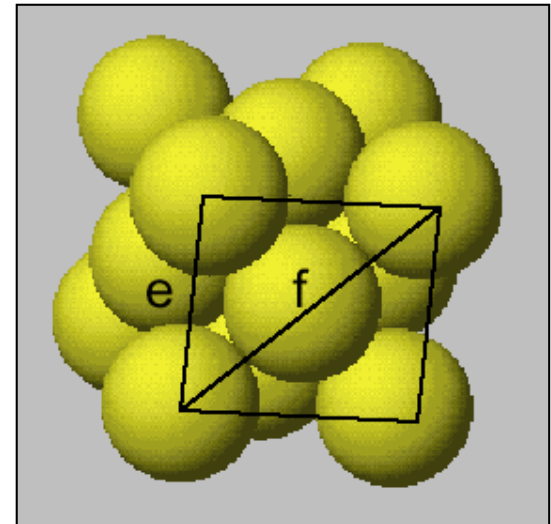
$$2e^2 = (4r)^2 \quad e = \sqrt{8} r = 407 \text{ pm}$$

Volume cella = $(4.07)^3 = 6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$

Numero atomi Ag per cella = 4; Massa Ag per cella = $(4 \times 107.9) / (6.022 \times 10^{23})$

densità = massa / volume = $(7.17 \times 10^{-22}) / (6.74 \times 10^{-23}) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 10.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$:

$$\% \text{ spazio occupato} = \frac{V(\text{atomi}) \cdot 100}{V(\text{cella})} = \frac{\left[\left(4 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \cdot 100 \right) \right]}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3} = \frac{\sqrt{2} \pi}{6} = 74\%$$





Impaccamenti Compatti di Sfere

Le interazioni elettrostatiche hanno risultanti nulle in reticoli composti di atomi non carichi come in metalli o in cristalli di atomi di gas nobili.

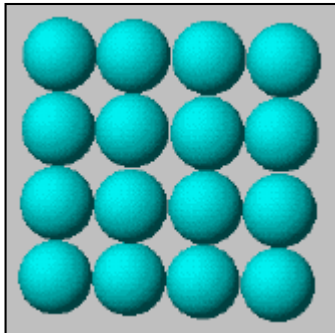
Il parametro più importante che porta alla formazione di solidi in questi materiali è rappresentato dall'impaccamento efficiente di sfere in modo da produrre solidi ad alta densità.

N° di Coordinazione	Tipo di Coordinazione	Densità
6	Cubico Semplice	0.5236
8	Esagonale Semplice	0.6046
8	Cubico a Corpo-centrato	0.6802
10	Tetragonale a Corpo-centrato	0.6981
11	Tetragonale ad Impac. Compatto	0.7187
12	Esagonale ad Impac. compatto	0.7405
12	Cubico ad Impac. compatto (Cubico a Facce-centrate)	0.7405

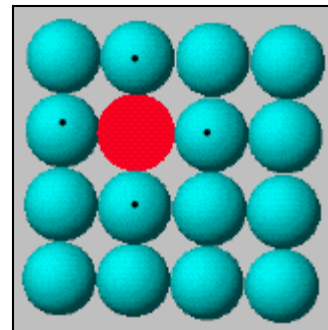
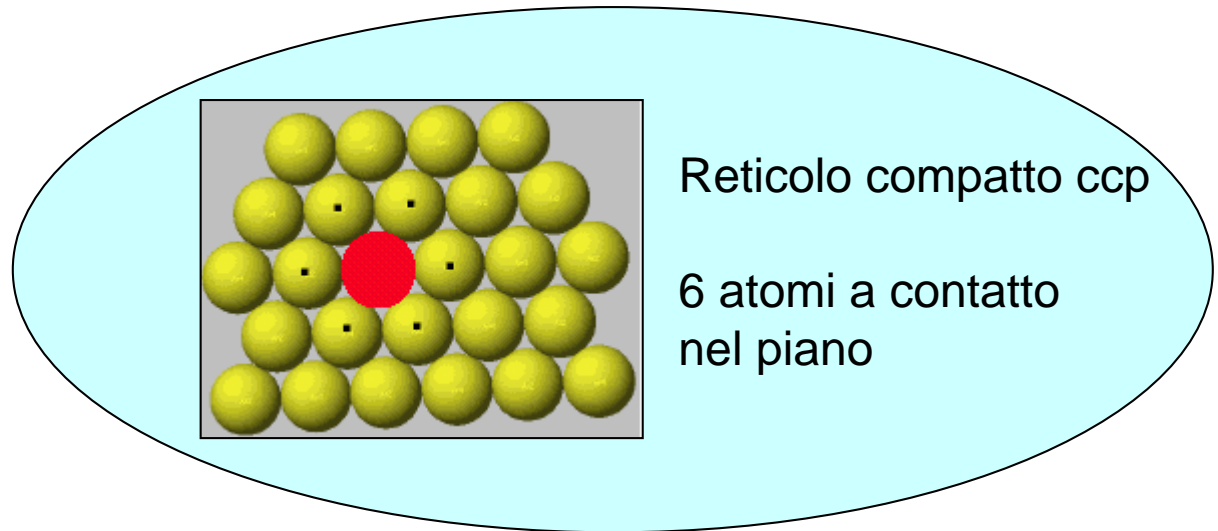


Impaccamento Cubico a Corpo Centrato (BCC)

a) disposizione
non compatta



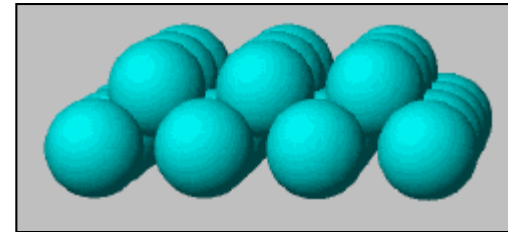
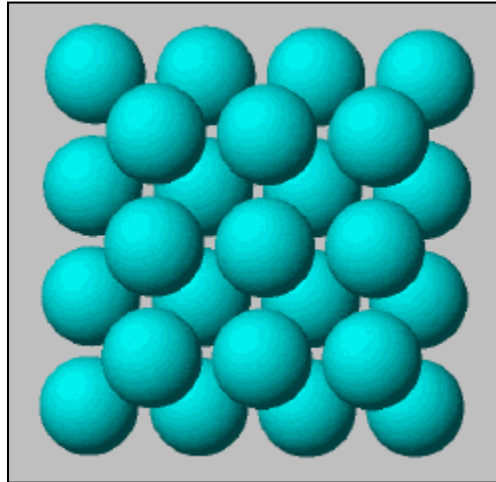
Primo strato



Reticolo non compatto
bcc

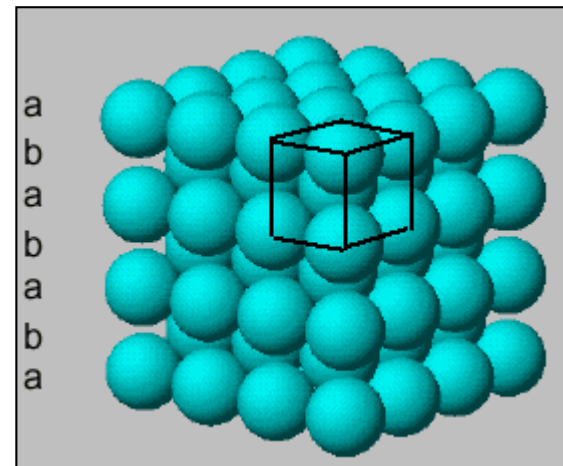
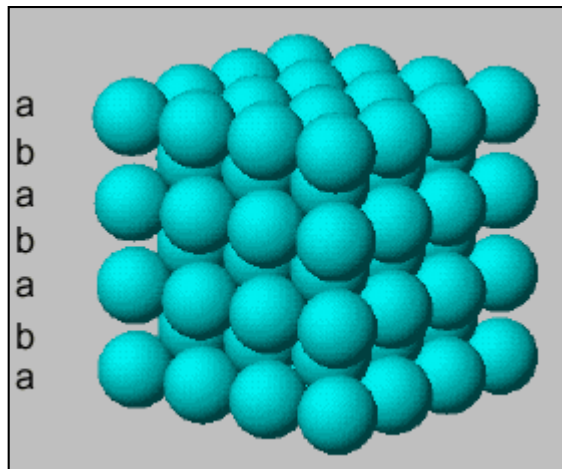
4 atomi a contatto
nel piano

Secondo strato



Gli atomi tra i piani realmente non si toccano

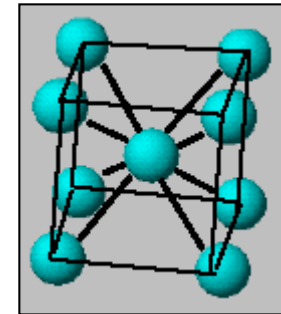
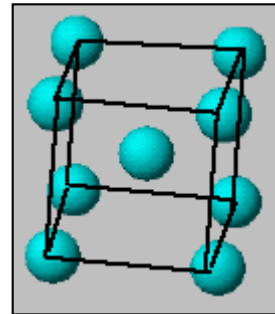
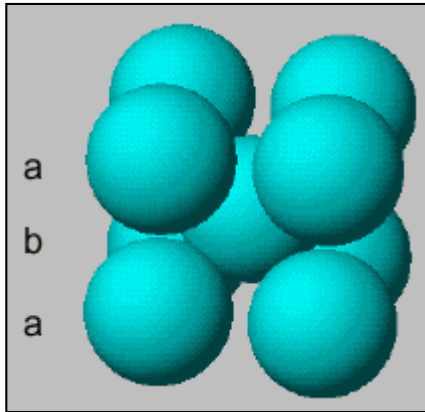
Ordine strati:
ababab...



Cella elementare



Cella Elementare "BCC"



1 atomo al centro
8 sugli spigoli

N° di Coordinazione: 8





$$\text{Atomi contenuti} = (1/8 \times 8) + 1 = 2$$

Spazio occupato = 68 %

Esercizio: Dalla densità del Titanio ($d = 4.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) - determinare il raggio atomico

Struttura degli Elementi Solidi (Metalli)

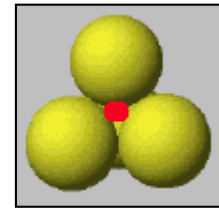
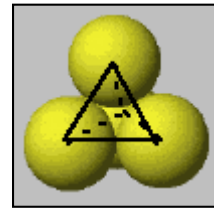
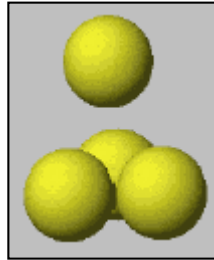
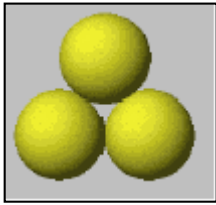
Li	Be														
Na	Mg												Al		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb		

			
Reticoli: CCP	HCP	BCC	HCP/CCP

La maggior parte dei metalli cristallizzano nei reticoli : esagonale compatto (hcp), cubico compatto (ccp), e cubico a corpo centrato (bcc)

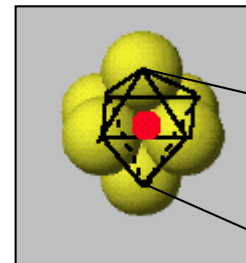
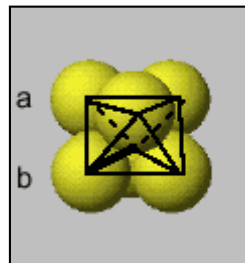
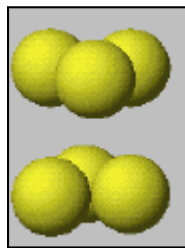


Tetraedrica: Una sfera si infila tra 3 sfere adiacenti

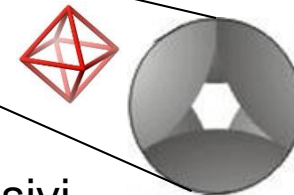


Viste laterali

Viste dall'alto



Piccole sfere (indicate con ●) possono occupare la cavità.

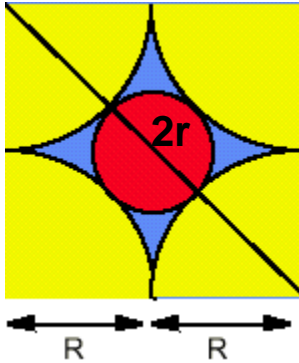


Ottaedrica: due insiemi di tre sfere su strati successivi

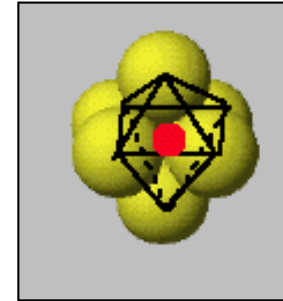


Dimensione delle Cavità

Cavità ottaedriche



Situazione nel piano: 4 sfere circondano la cavità



$$\text{Diagonale} = R + 2r + R$$

Dal triangolo equilatero:

$$4(R + r)^2 = 2(2R)^2$$

$$\text{Rapporto tra i raggi } r/R = 0.414$$

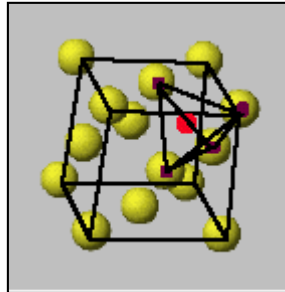
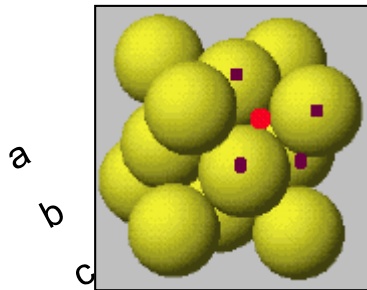
Per varie cavità:

tetraedrica	$r/R = 0.225$	(CCP, HCP)
ottaedrica	0.414	(CCP, HCP)
cubica	0.732	(p. es., BCC)

Al crescere delle dimensioni di una specie l'impurezza passa da inserirsi in cavità tetraedriche a quelle ottaedriche.

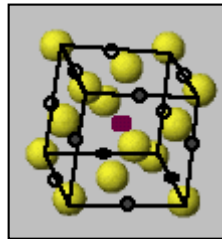
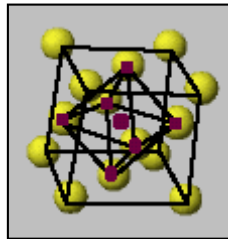
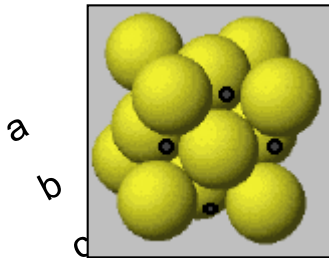
Numero delle Cavità

Cavità T_d

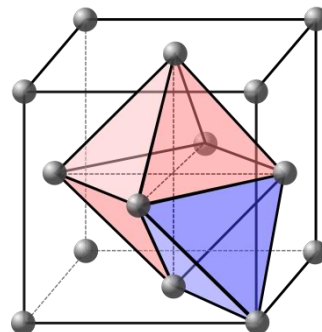


- 1 atomo sul vertice + 3 su facce adiacenti
- 8 vertici \Rightarrow 8 buchi tetraedrici
- 4 atomi per cella \Rightarrow cavità doppie rispetto agli atomi

Cavità O_h



- 1 atomo al centro del cubo
- 1 atomo al centro di ogni spigolo (condiviso con 4 celle vicine)
- N° cavità uguale al N° atomi
 $1 + (12 \times 1/4) = 4$



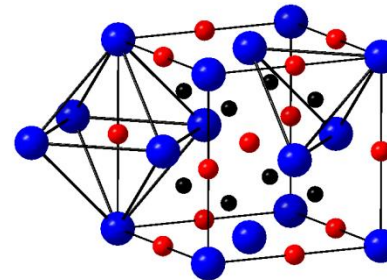
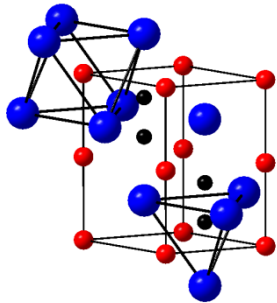
Visualizzazione delle due cavità nel reticolo CCP

Interstizi tra Strati ad Impaccamenti Compatti

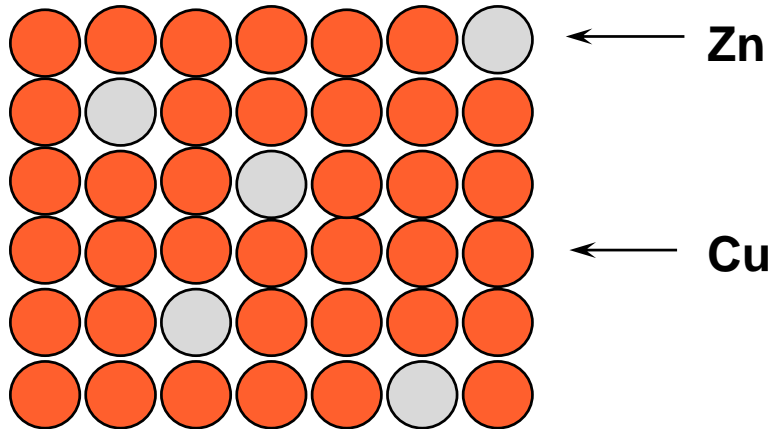
Negli impaccamenti compatti di sfere esiste un numero massimo di sfere e un raggio massimo delle sfere che si possono introdurre tra gli strati di N sfere ad impaccamento compatto

Impac. sfere	Tipo di cavità	N° di cavità	Raggio max. delle sfere inserite	Collocazione
HCP	tetraedrico	2N	0.225	interne alla cella
	ottaedrico	N	0.414	4 vertici, tutti gli spigoli
CCP	tetraedrico	2N	0.225	al centro di ogni ottante
	ottaedrico	N	0.414	al centro, tutti gli spigoli

HCP



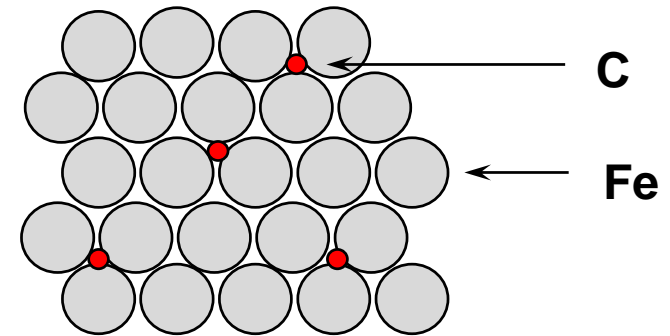
CCP



Leghe sostituzionali

**Ottone [Zinco (sino a 40%) in Rame]
Cu/Zn**

Tipiche dei metalli di transizione delle serie *d* ed *f* perché di raggio ionico molto simile.



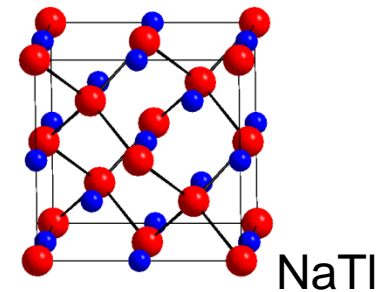
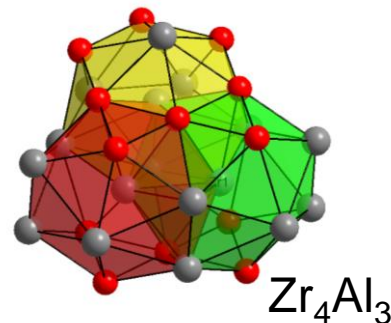
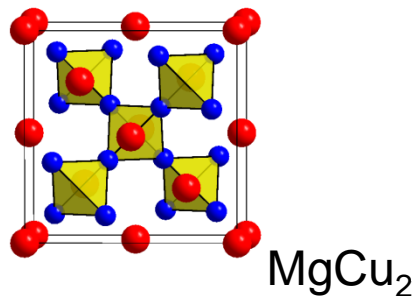
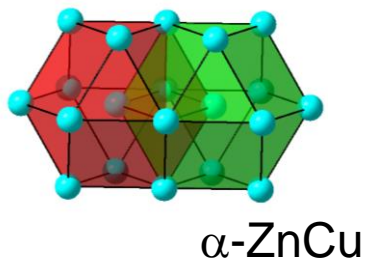
Leghe interstiziali

**Acciaio [Carbonio (0.2-1%) in Ferro]
C/Fe**

Tipiche di metalli di transizione ed elementi del II° periodo (dimensioni ridotte). Questi ultimi occupano gli interstizi tra gli atomi del metallo.

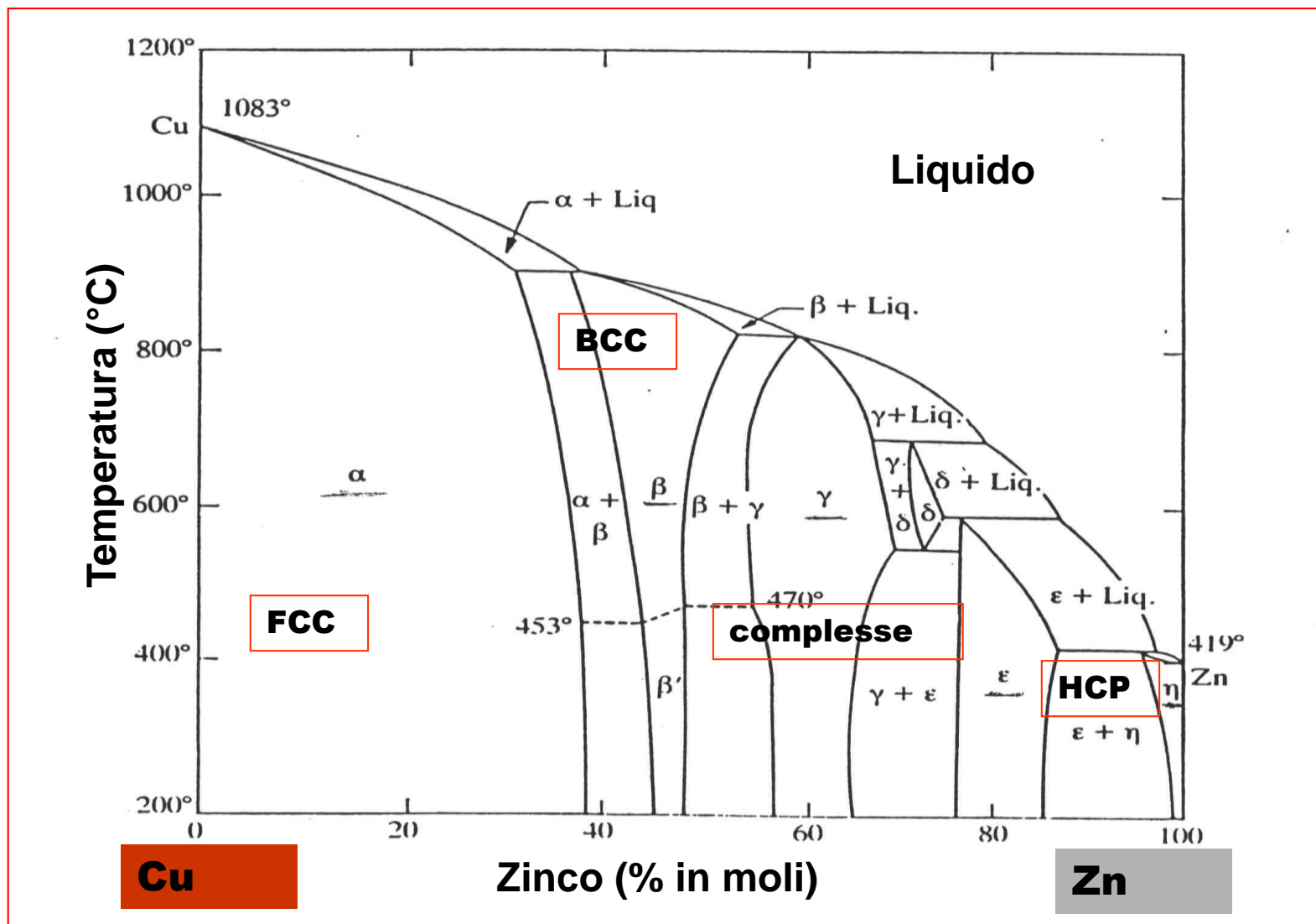
I Gruppi più Importanti di Leghe

1. **Fasi Hume-Rothery** : (la concentrazione degli elettroni di valenza favorisce certe strutture, per es. **ottone**)
2. **Fasi Laves** : le dimensioni atomiche relative favoriscono certi tipi di strutture (esempi classici: MgCu_2 una fase di Laves cubica)
3. **Fasi Frank-Kasper** : l'inter-penetrazione 3D di „poliedri Frank-Kasper“ favorisce strutture complesse di leghe che corrispondono ad impaccamenti 3D di soli tetraedri (distorti). (p.es. Zr_4Al_3)
4. **Fasi Zintl** : leghe di metalli con basse differenze di elettronegatività mostrano trasferimento elettronico completo (idealizzato) dal componente meno elettronegativo a quello più. Per es. $\rightarrow \text{NaTI} = \text{Na}^+\text{TI}^-$ (TI^- come „pseudo elemento“ del gruppo 4 - **struttura diamante**).





Ottone (Lega Rame-Zinco)

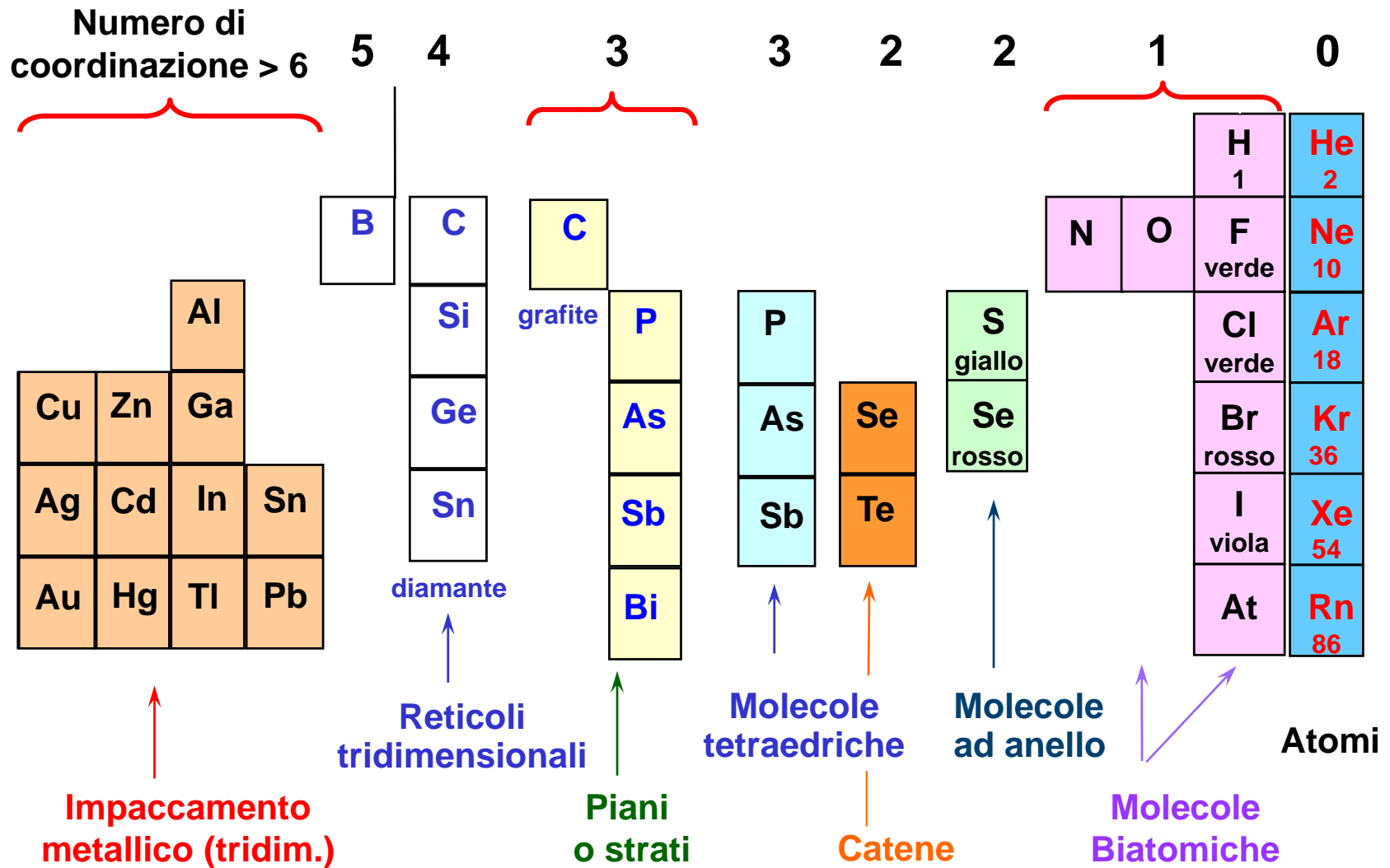


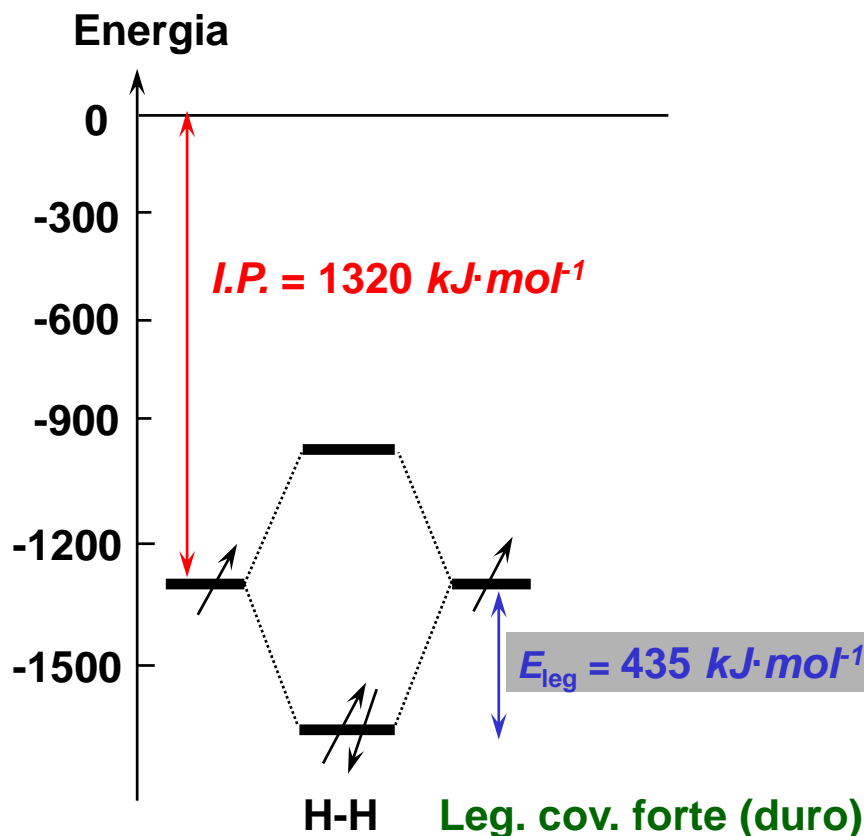


Legami Chimici nei Solidi

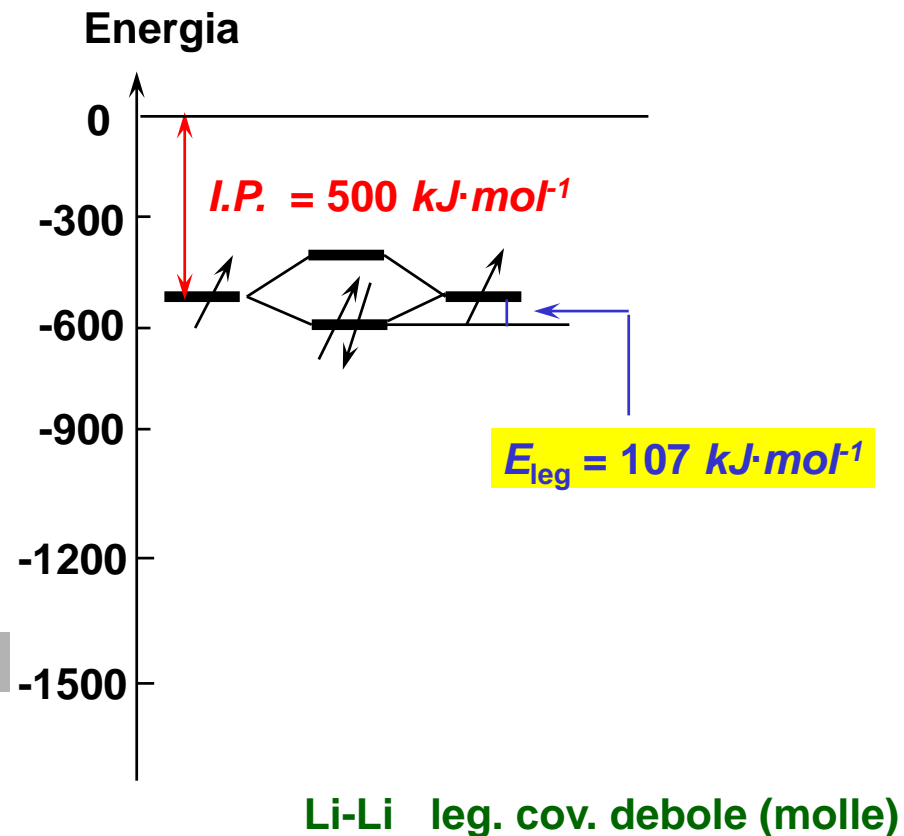
- 1) Numeri di coordinazione e struttura
- 2) Relazione tra energia di legame in molecole e legami in solidi estesi
- 3) Metalli (**vedi powerpoint sull'argomento**)
- 4) Classificazione dei solidi in base alla tipologia di legame
- 5) Proprietà elettroniche nei solidi (bande e orbitali estesi)
- 6) Rappresentazioni delle strutture a bande nei solidi (metalli, semiconduttori e isolanti)
- 7) Salto di banda e Drogaggio di solidi
- 8) Esempi di conduttori (grafite), semiconduttori (silicio, GaAs) ed isolanti (diamante)

Struttura degli Elementi in Fase Solida



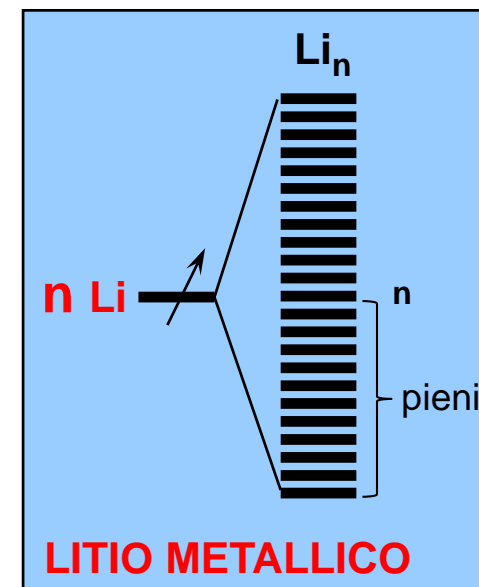
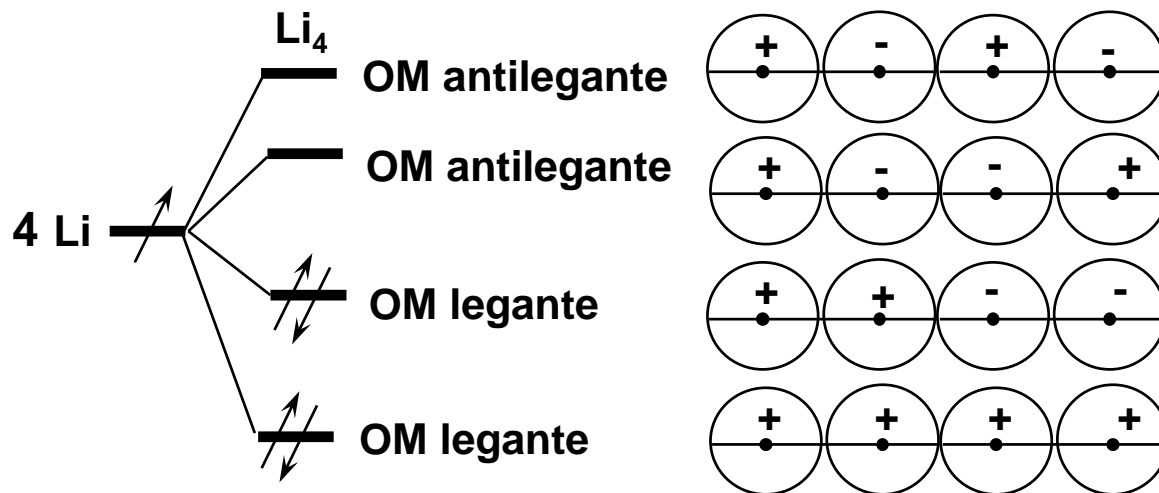
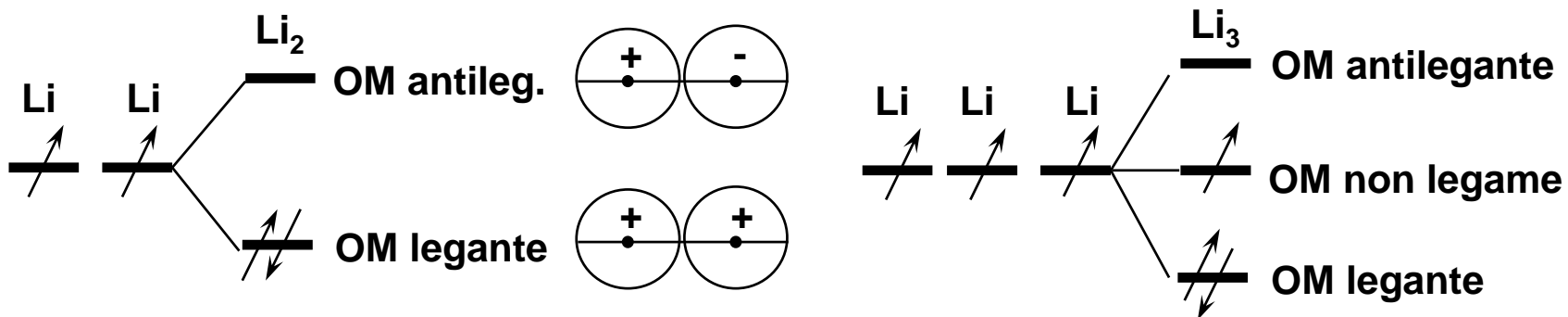


Livello molecolare legante molto lontano dal livello atomico di partenza. Molecola stabile.



Livello molecolare legante vicino al livello atomico di partenza. Molecola poco stabile. Aggregazione-metallo.

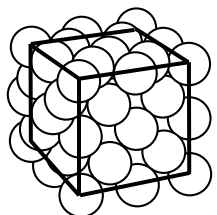
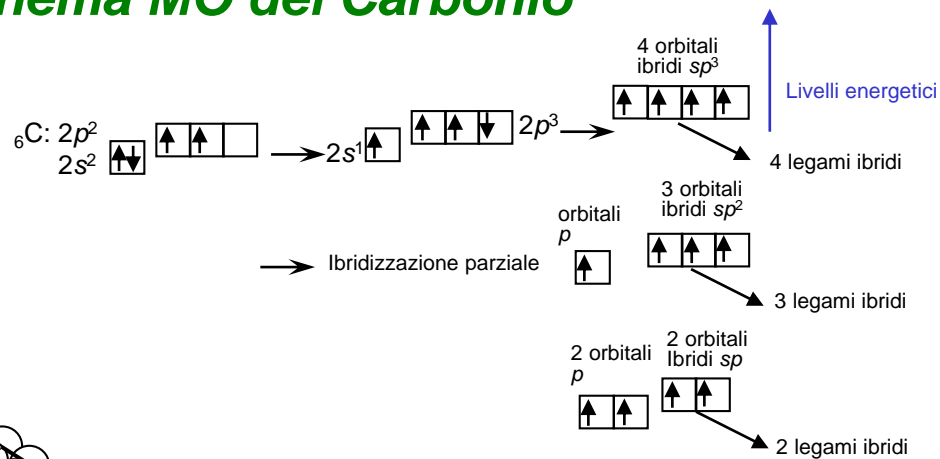
Legami tra più Atomi di Litio – Metallo Li_n



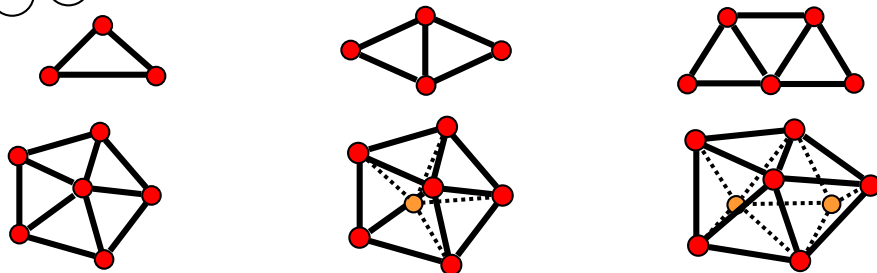


Legami in Solidi Estesi

Schema MO del Carbonio

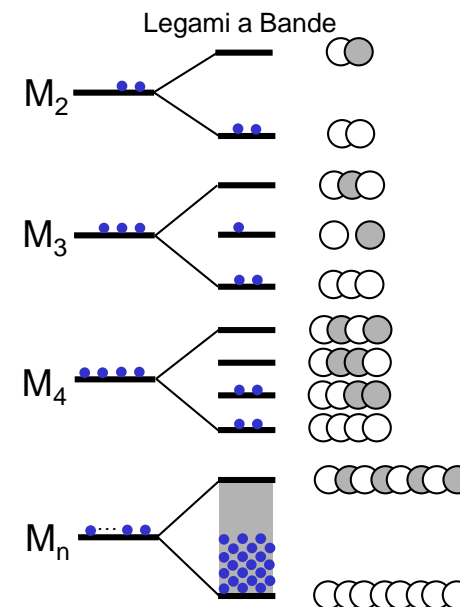


Il metallo Na ha struttura BBC



Geometrie allo stato fondamentale per cluster di $\text{Na}_3 - \text{Na}_8$

Da Legami a Bande

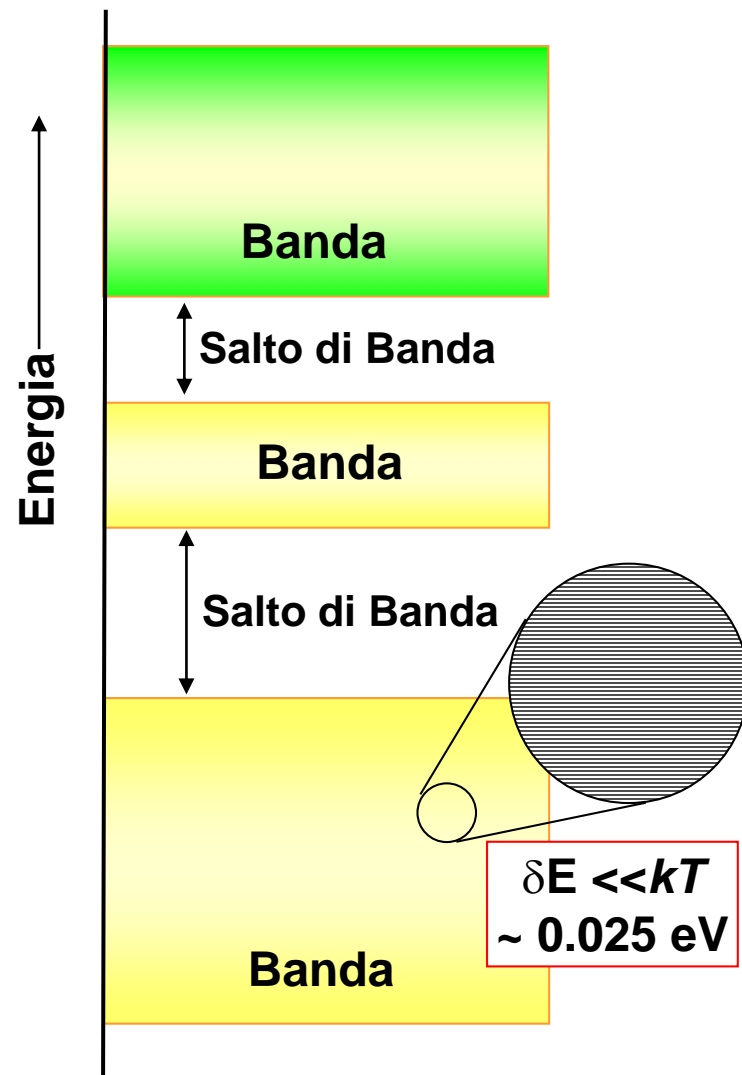
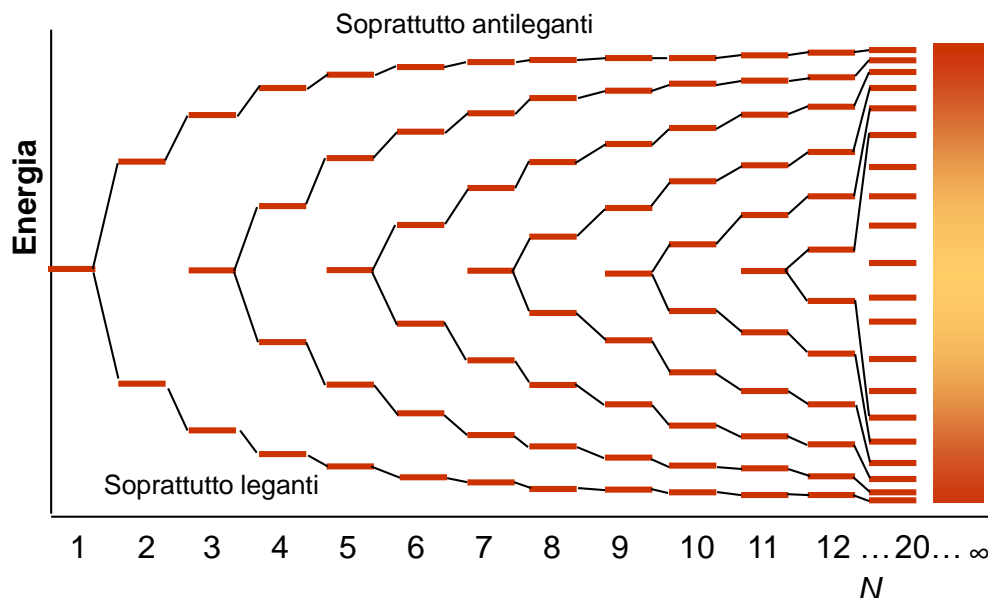


Nei solidi atomici gli MO si estendono a tutti gli atomi. Il gruppo di MO risultante è detto "banda"

I legami nei solidi non si riducono a un insieme di legami separati



Formazione delle Bande per Sovrapposizione di Orbitali



La sovrapposizione degli orbitali atomici nel solido porta alla formazione di bande separate da salti.

Le bande sono più ricche di livelli ai bordi che al centro!



Legami in Solidi Estesi

Tipi di legami nei solidi.

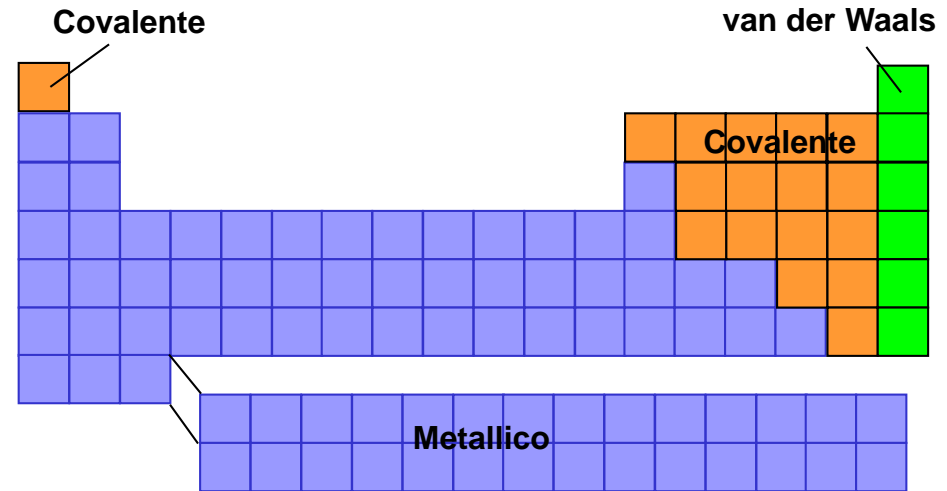
Covalente
Ionico
Metallico

Atomico,
forte

Van der Waals
Idrogeno

Molecolare,
debole

Legami covalenti in solidi elementari



Classificazione dei Solidi in Base al Tipo Dominante di Legame

Legame dominante	Esempi	Energia coesiva (eV·atomo ⁻¹)	Proprietà caratteristiche
Covalente	C (diamante), Si, Ge	≈ 4-8	Duro, bassa conducibilità elettrica
Metallico	Na, Fe, La	≈ 1-9	Alta conducibilità elettrica
Van der Waals	He, Ar, Cl ₂ , H ₂	≈ 0.02-0.3	Isolanti trasparenti, bassi punti di fusione
Ionico	NaCl, MgO	≈ 5 (per coppia ionica)	Bassa conducibilità elettrica
Idrogeno	H ₂ O, HF	≈ 0.1 (per molecola)	Cristalli molecolari, bassa conducibilità elettrica



Energie Coesive (ΔH_c) degli Elementi Solidi

a 0 K (in $Kcal\cdot mol^{-1}$ e $eV\cdot atomo^{-1}$)

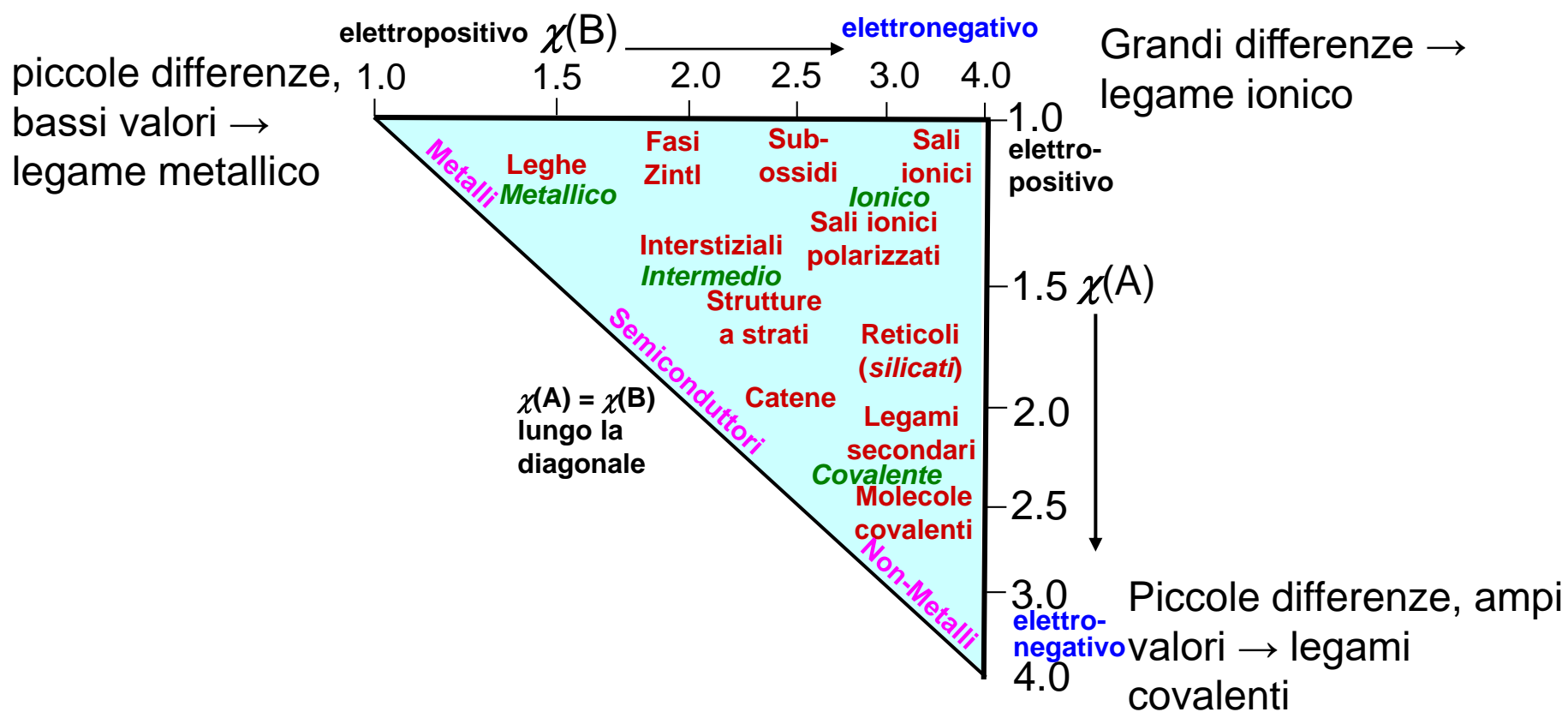
Energie coesive = Entalpia Standard di formazione degli atomi che formano una fase solida

H 216.0 2.24																	He																																																																																				
Li 157.7 1.64	Be 319.8 3.31											B 559.9 5.80	C 711.2 7.37	N 470.8 4.88	O 246.8 2.56	F 76.9 0.80	Ne 1.92 0.020																																																																																				
Na 107.8 1.12	Mg 145.9 1.51											Al 327.6 3.40	S 451.3 4.68	P 315.7 3.27	S 274.9 2.85	Cl 120.0 1.24	Ar 7.74 0.080																																																																																				
K 89.9 0.93	Ca 177.3 1.84	Sc 376.0 3.90	Ti 470.3 4.87	V 511.0 5.30	Cr 394.5 4.09	Mn 279.4 2.90	Fe 414.0 4.29	Co 423.1 4.39	Ni 427.7 4.43	Cu 336.2 3.49	Zn 129.9 1.35	Ga 276.2 2.86	Ge 369.2 3.83	As 301.4 3.12	Se 226.4 2.35	Br 117.9 1.22	Kr 11.2 0.116																																																																																				
Rb 82.2 0.85	Sr 164.0 1.70	Y 420.5 4.36	Zr 607.5 6.30	Nb 722.8 7.49	Mo 656.6 6.81	Tc 680.0 7.00	Ru 641.0 6.64	Rh 555.6 5.76	Pd 377.4 3.91	Ag 285.4 2.96	Cd 111.9 1.16	In 243.7 2.53	Sn 301.3 3.12	Sb 262.0 2.72	Te 197.0 2.04	I 107.2 1.11	Xe 15.9 0.16																																																																																				
Cs 78.0 0.81	Ba 180.7 1.87	La 431.3 4.47	Hf 618.9 6.42	Ta 781.4 8.10	W 848.1 8.79	Re 769.0 7.97	Os 790.0 8.20	Lr 664.3 6.89	Pt 564.4 5.85	Au 365.9 3.79	Hg 64.5 0.67	Tl 182.8 1.90	Pb 195.9 2.03	Bi 207.4 2.15	Po 145.0 1.50	At	Rn 19.5 0.202																																																																																				
Fr	Ra 159.0 1.60	Ac 406.0 4.20	<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>423.4</td><td>356.7</td><td>328.6</td><td></td><td>206.1</td><td>177.1</td><td>398.9</td><td>390.6</td><td>293.1</td><td>302.6</td><td>318.3</td><td>233.4</td><td>152.8</td><td>427.8</td> </tr> <tr> <td>4.39</td><td>3.70</td><td>3.41</td><td></td><td>2.14</td><td>1.84</td><td>4.14</td><td>4.05</td><td>3.04</td><td>3.14</td><td>3.30</td><td>2.42</td><td>1.58</td><td>4.43</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> <tr> <td>602.2</td><td>606.0</td><td>523.9</td><td></td><td>384.0</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> <tr> <td>6.24</td><td>6.30</td><td>5.52</td><td></td><td>4.0</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	423.4	356.7	328.6		206.1	177.1	398.9	390.6	293.1	302.6	318.3	233.4	152.8	427.8	4.39	3.70	3.41		2.14	1.84	4.14	4.05	3.04	3.14	3.30	2.42	1.58	4.43	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	602.2	606.0	523.9		384.0										6.24	6.30	5.52		4.0									
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																																								
423.4	356.7	328.6		206.1	177.1	398.9	390.6	293.1	302.6	318.3	233.4	152.8	427.8																																																																																								
4.39	3.70	3.41		2.14	1.84	4.14	4.05	3.04	3.14	3.30	2.42	1.58	4.43																																																																																								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																																																								
602.2	606.0	523.9		384.0																																																																																																	
6.24	6.30	5.52		4.0																																																																																																	



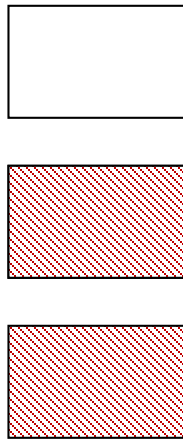
Triangolo di Ketelaar

Il triangolo di Ketelaar individua differenti tipi di strutture per solidi binari A_xB_y in regioni diverse del grafico in base alle elettronegatività di A e B.

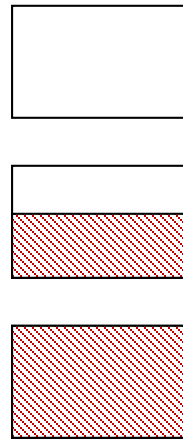
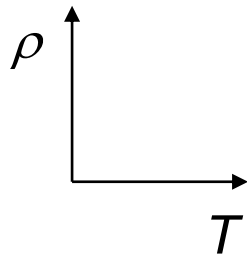




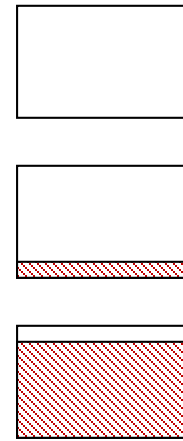
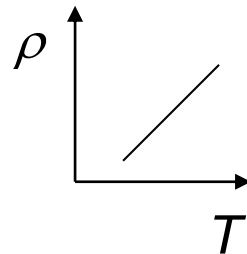
Energia



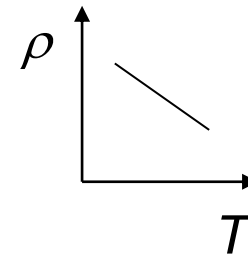
Isolante (C)



Metallo (Cr)



Semiconduttore (Si, CdS)





Stato solido φ

Orbitale di Bloch
Orbitale cristallino

Banda di Valenza
Livello di Fermi

Banda di Conduzione

Molecolare ψ

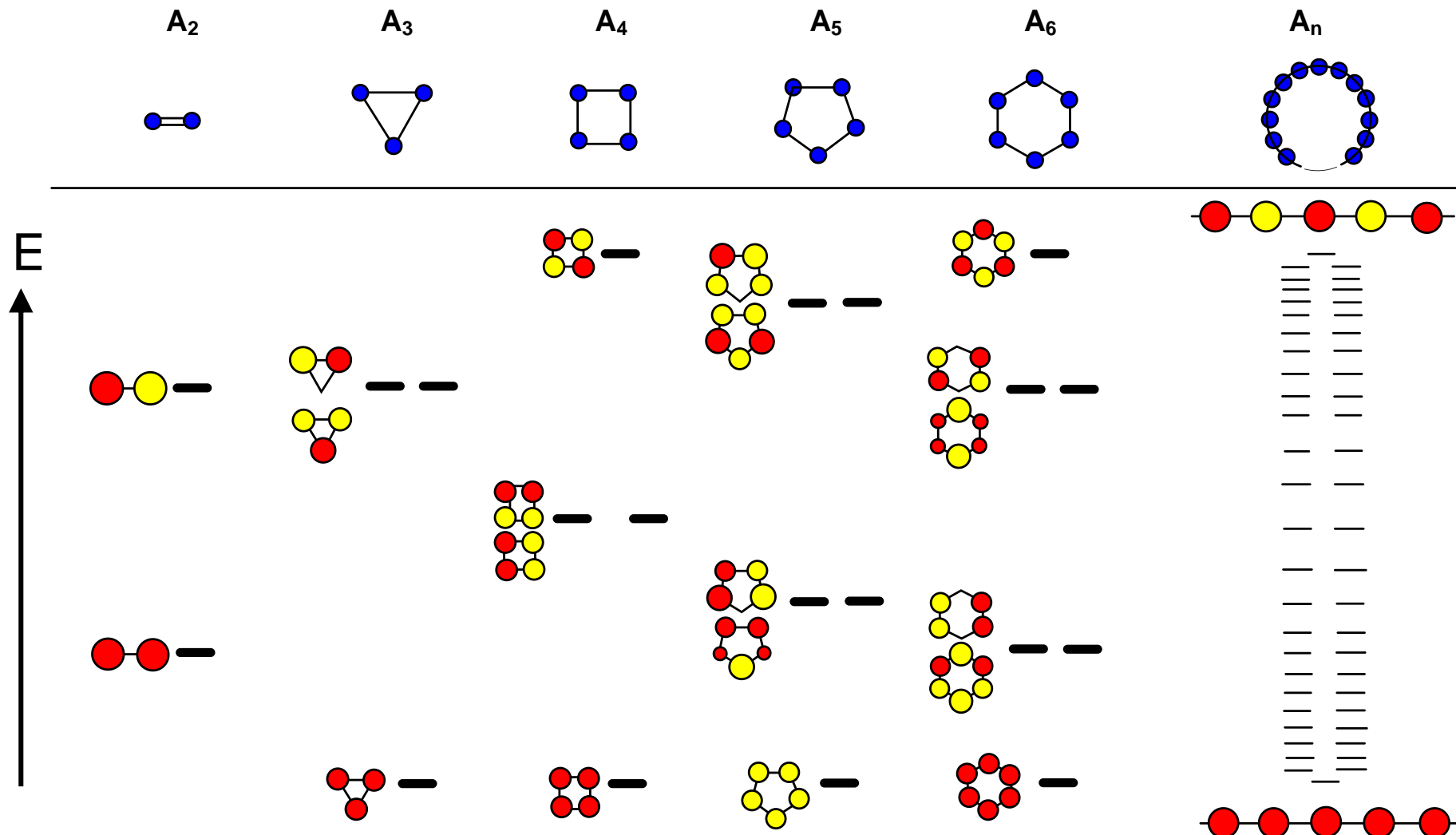
Banda di Conduzione
Orbitale molecolare

HOMO (orbitale molecolare
pieno a più alta energia occupato)

LUMO (orbitale molecolare
vuoto a più bassa energia
non occupato)



Interpretazione delle Proprietà Fisiche: Bande di Energia nei Solidi Molecolari





Catena Infinita

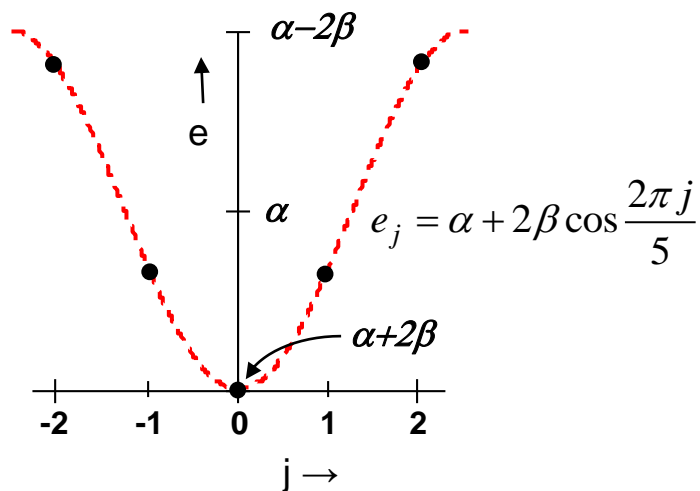
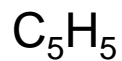
n atomi : n Orbitali Molecolari (OM) di Energia

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi j}{n+1}\right) \quad \text{con } j \in [0, n]$$

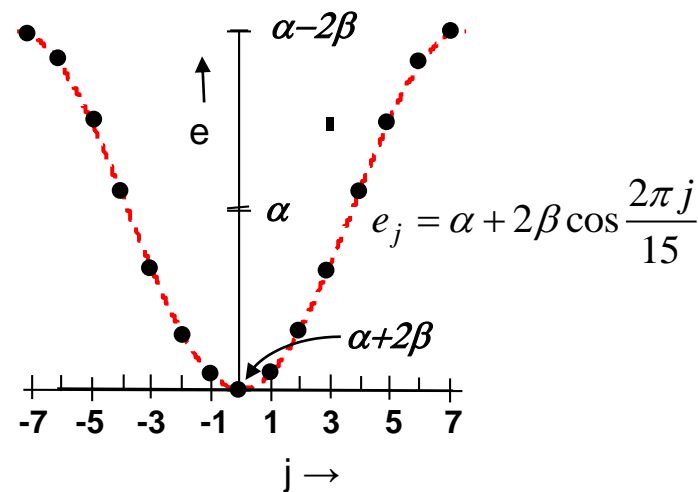
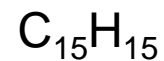
Funzioni di Bloch = OM cristallini

Rappresentazione di tali energie: spazio reciproco

$$E(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad \text{con } k \in \left[0, \frac{2\pi}{a}\right] \text{ o } \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$$



$$J = \pm 2, \pm 1, 0$$

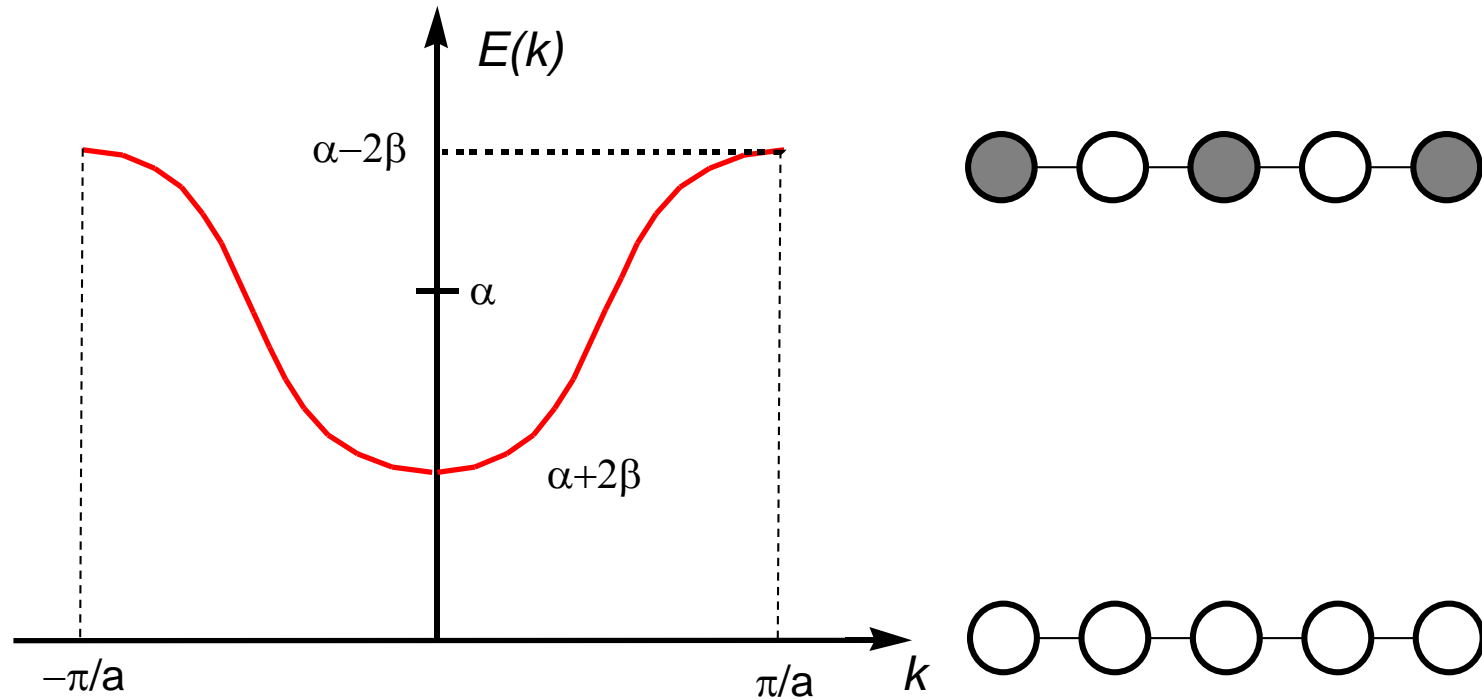


$$J = \pm 7, \pm 6, \pm 5, \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$$



Diagramma di Banda di una Catena Infinita

* Ricoperture s

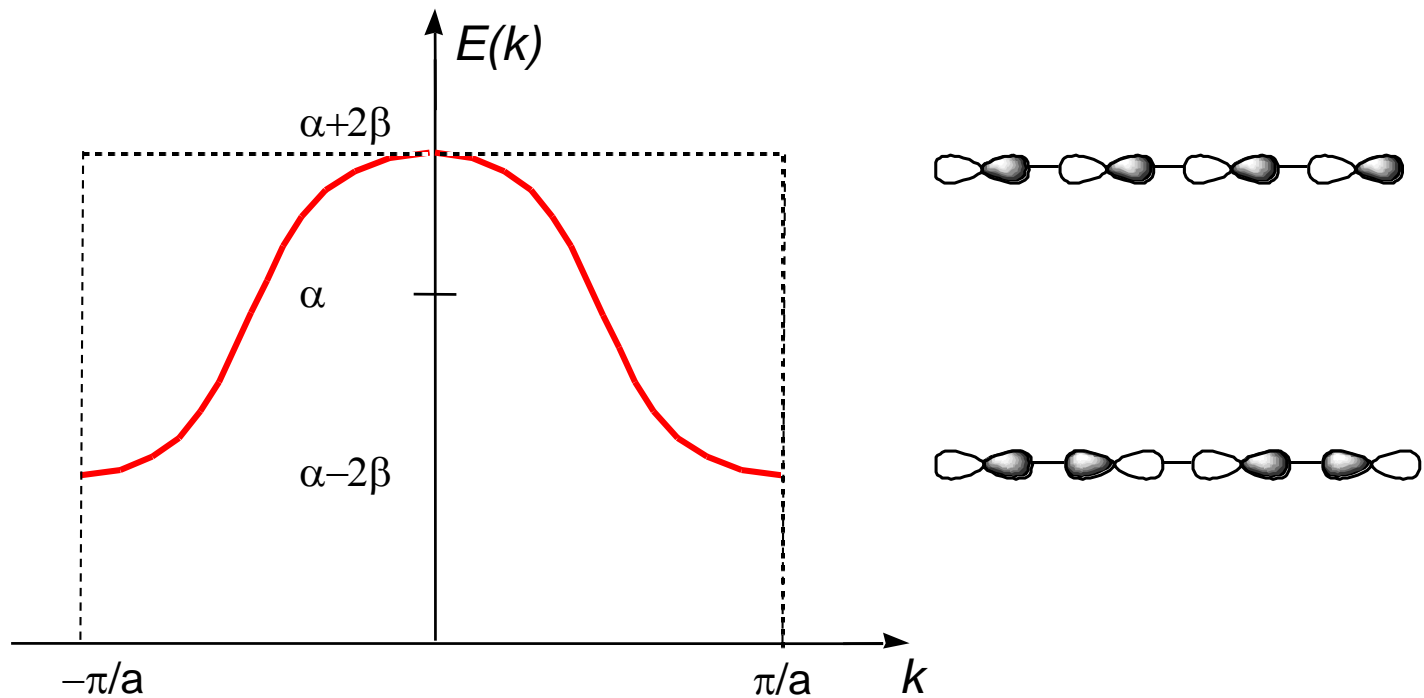


Prima zona di Brillouin



Diagramma di Banda di una Catena Infinita

* Ricoperture p_z



Parametri che Influenzano la $E(k)$

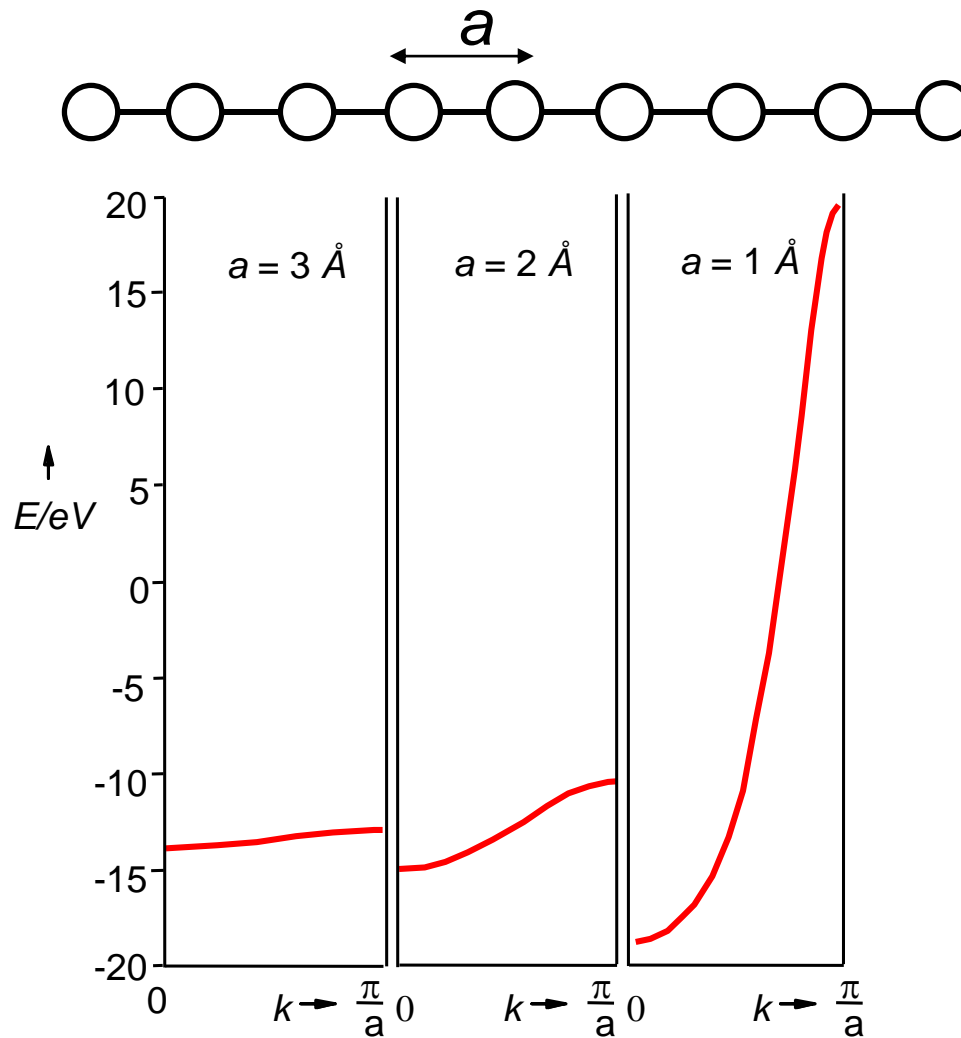
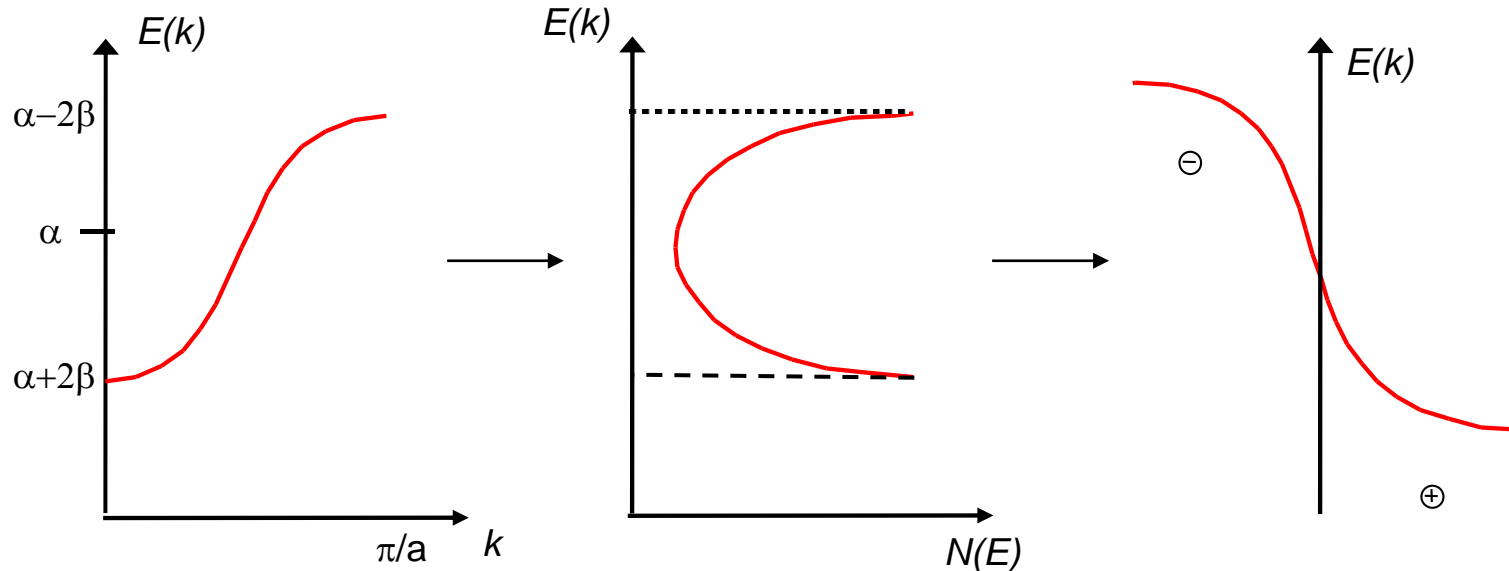


Diagramma di Bande → DOS → COOP



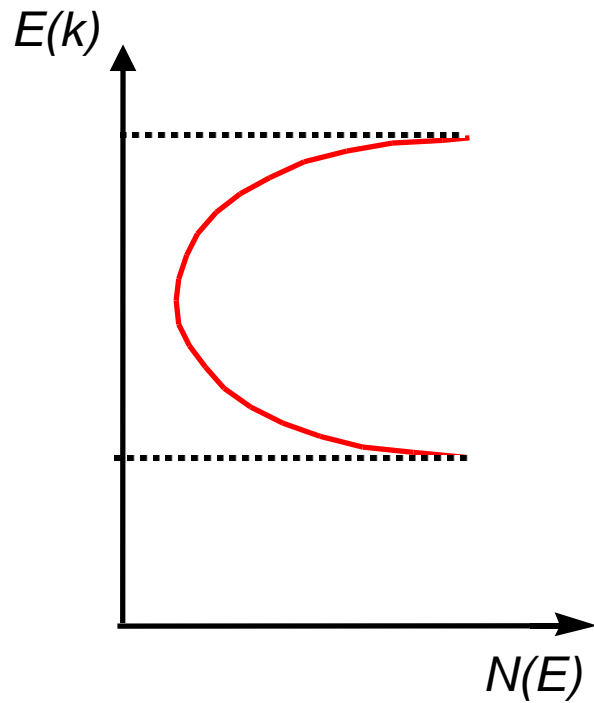
$$N(E) = \frac{1}{\frac{dE(k)}{dk}}$$

Il numero degli stati elettronici in un intervallo diviso per l'ampiezza di quell'intervallo è detto densità degli stati (DOS).

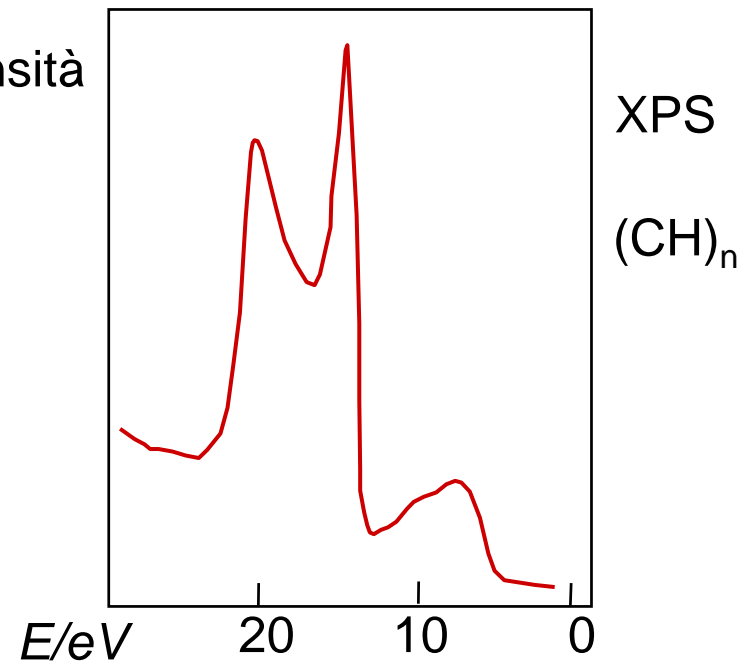
Numero totale di elettroni: $\int_{-\infty}^{E_F} DOS(E) \times dE$

Popolazione totale di ricopertura $\propto \int_{-\infty}^{E_F} COOP(E) \times dE$

Correlazione DOS \rightarrow XPS

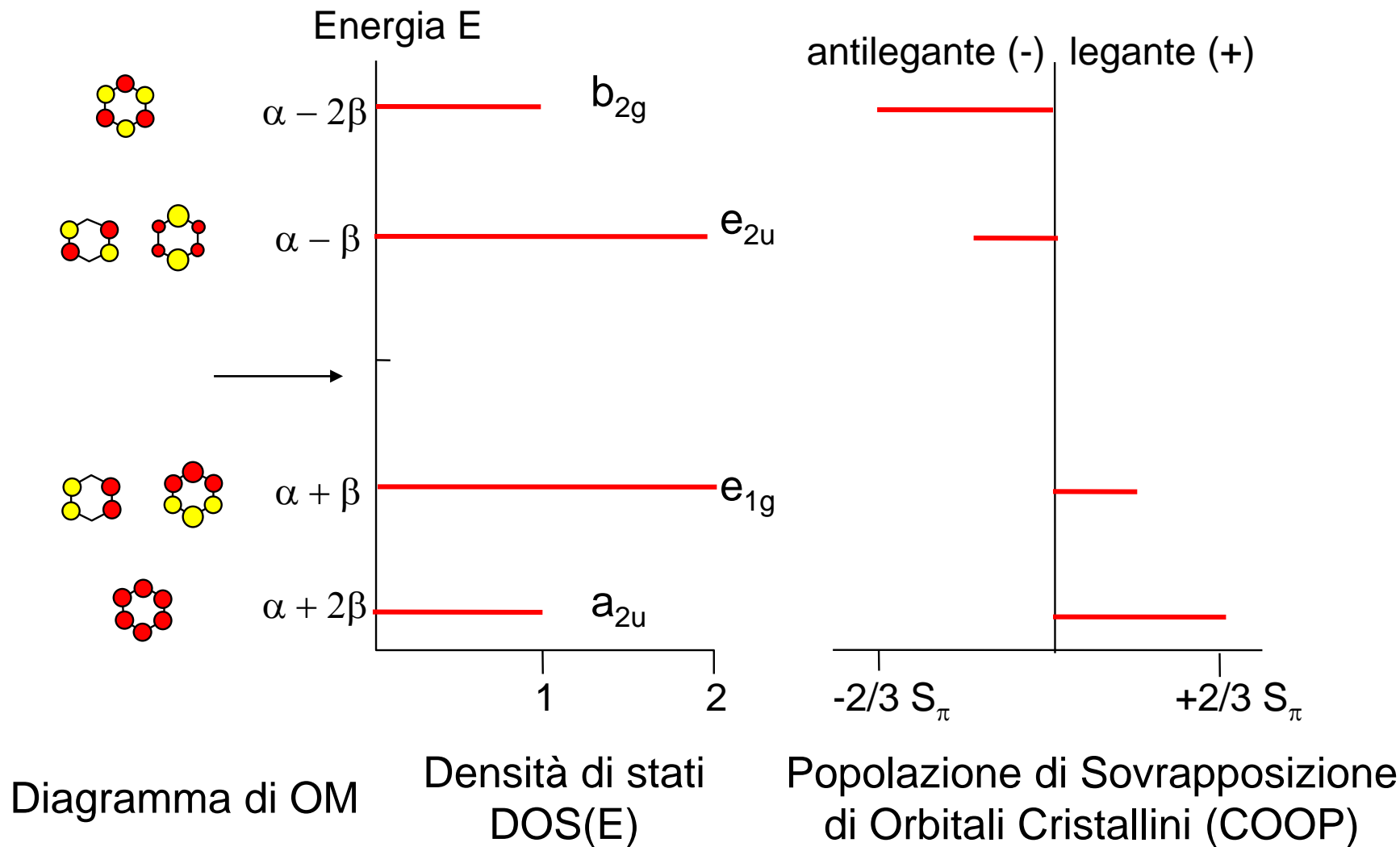
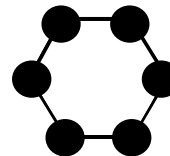


Intensità





Esempio della Molecola di Benzene



Esempio di Catena di Atomi di Idrogeno

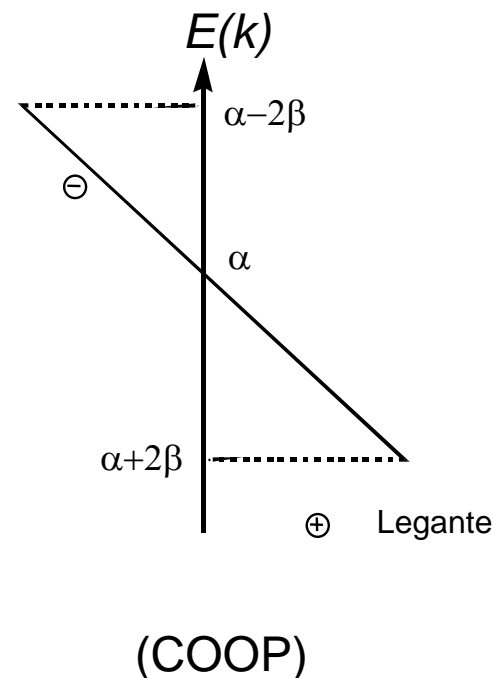
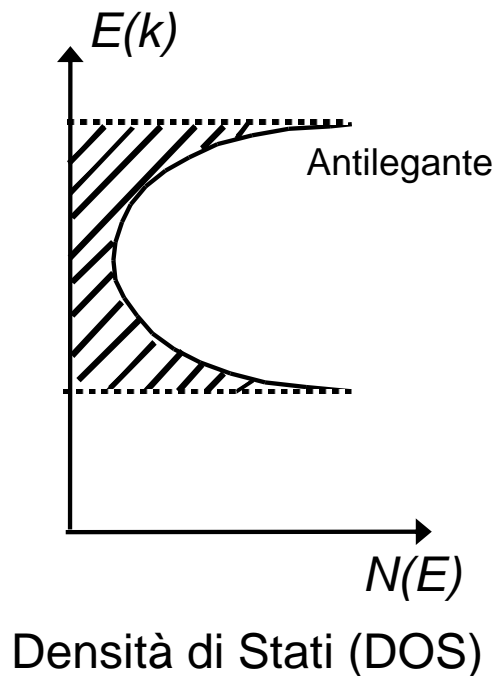
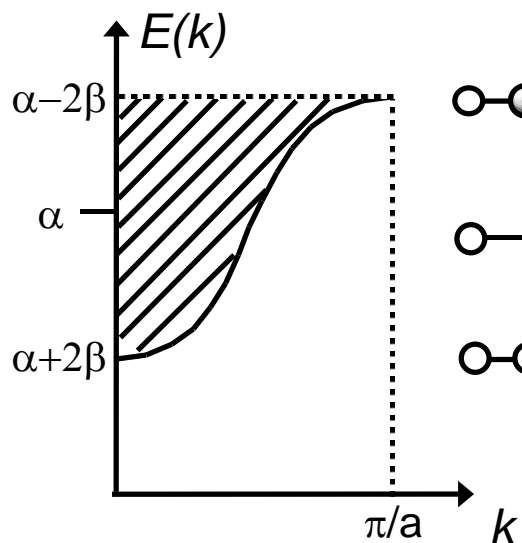
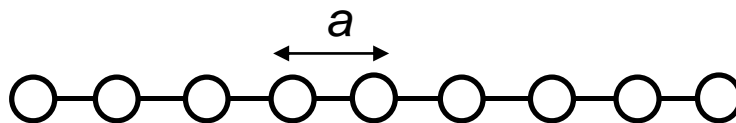
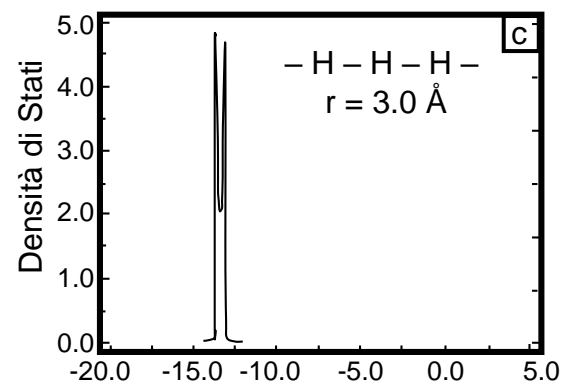
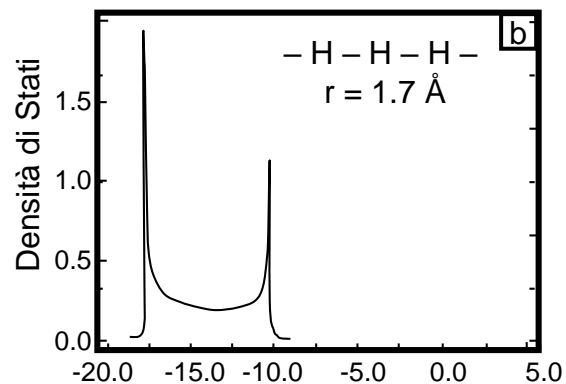
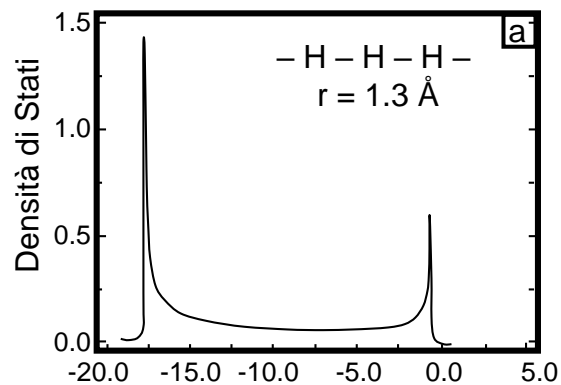


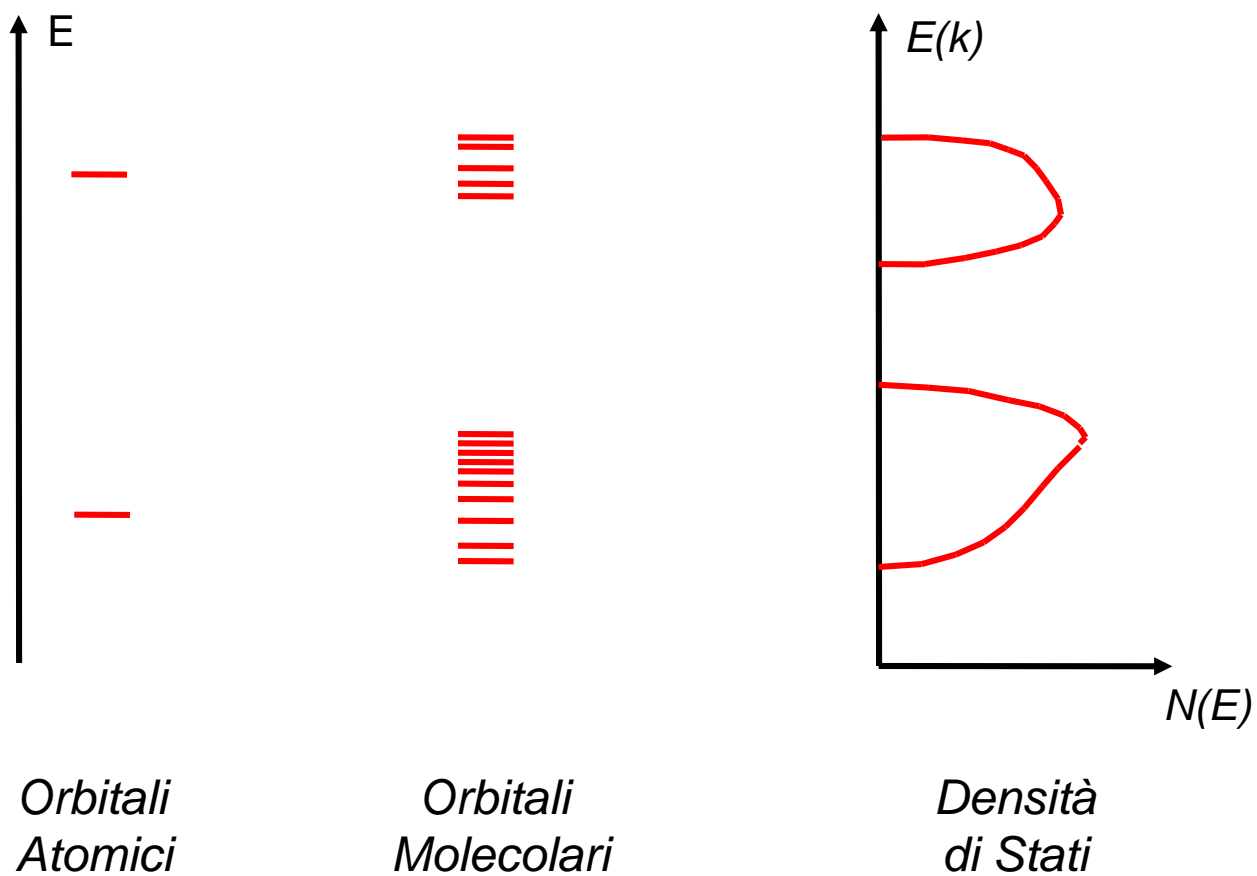
Diagramma di banda (1 sola)



Parametri che Influenzano il DOS

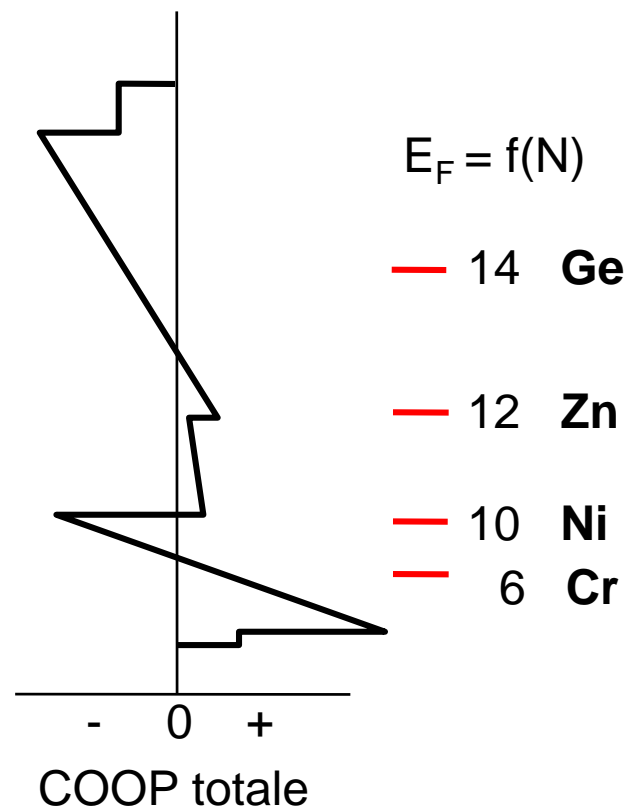
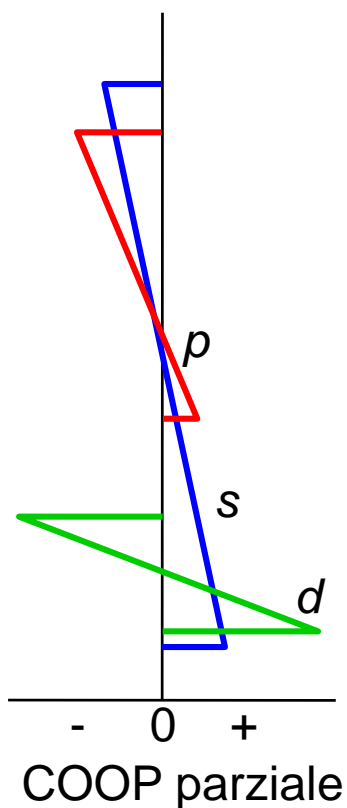
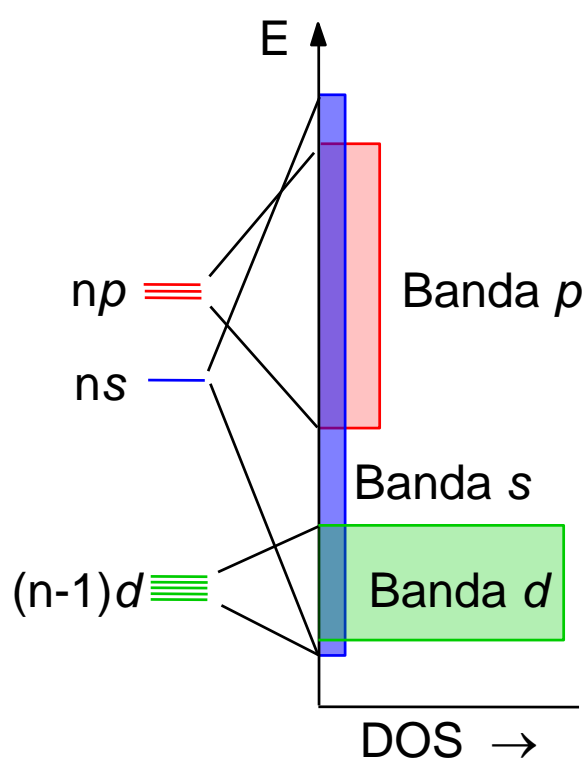


OA → OM → DOS





DOS e COOP di un Metallo di Transizione della Prima Serie

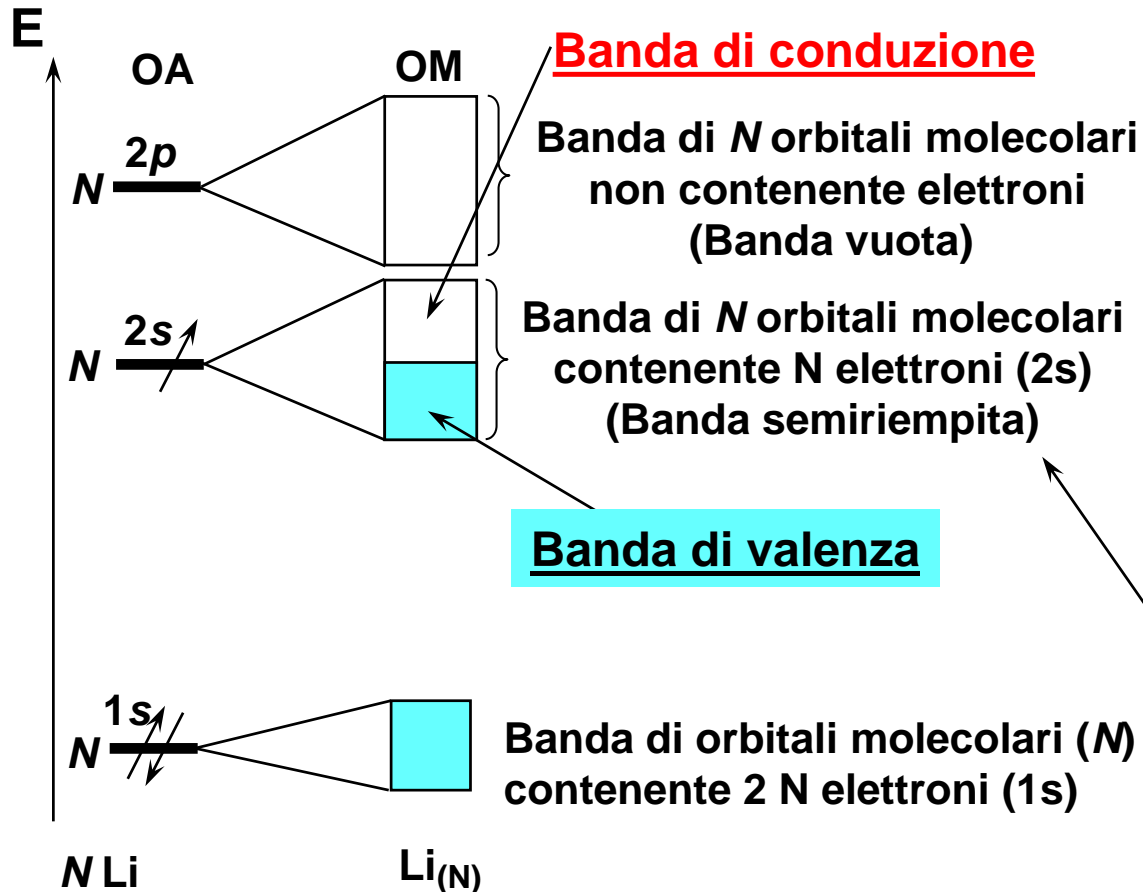




"Costruzione" del Diagramma DOS

1. *Stabilire il diagramma degli OM per l'unità base*
2. *Esaminare le ricoperture orbitaliche dei contributi atomici.
(Numero di bande).*
3. *Esaminare la natura delle ricoperture orbitaliche
(Larghezza delle bande).*
4. *Determinare il livello di Fermi*

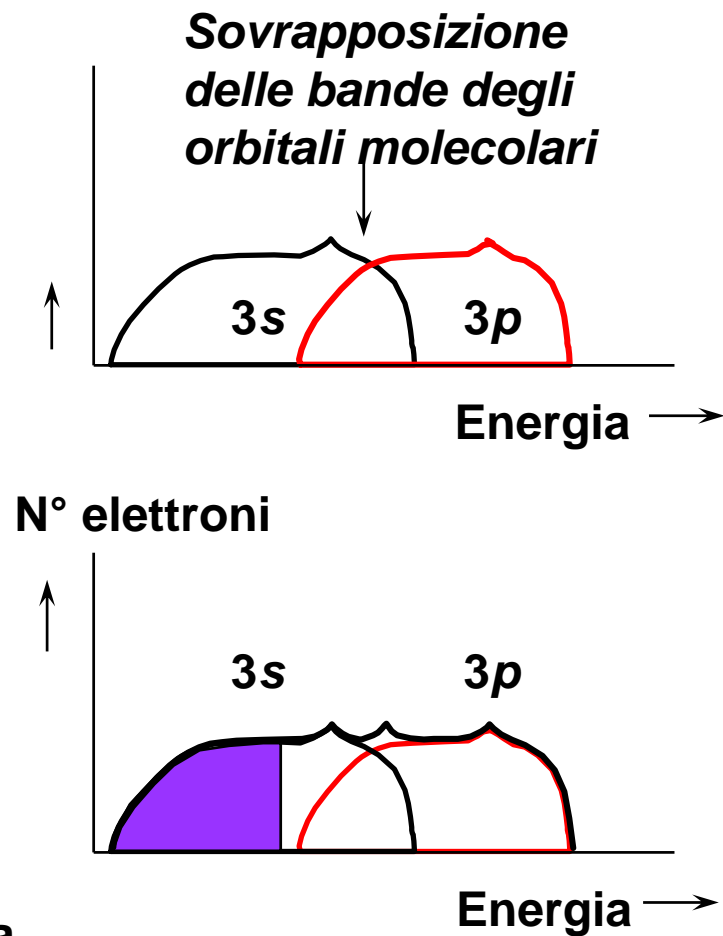
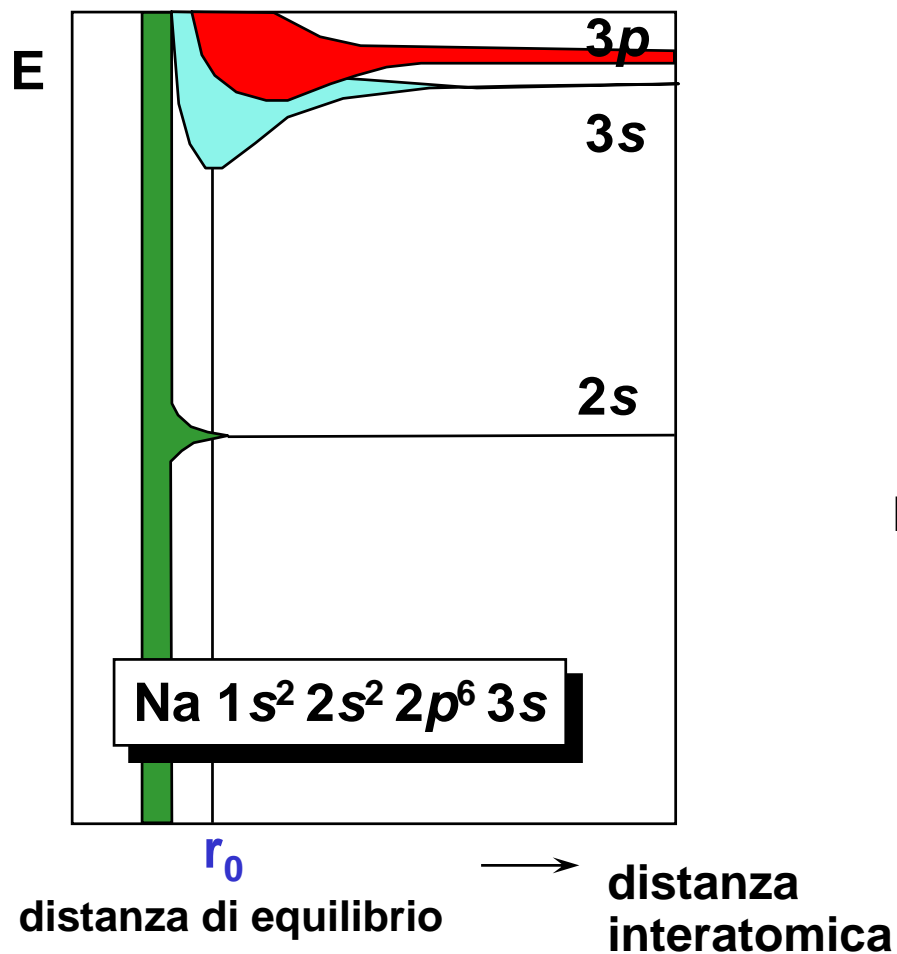
Struttura a Bande nei Metalli



Esistono orbitali molecolari vuoti a distanza infinitesima rispetto a quelli pieni, ed è richiesta una quantità infinitesima di energia per eccitare l'elettrone e farlo muovere nel cristallo:
 ⇒ Conducibilità elettrica e termica.

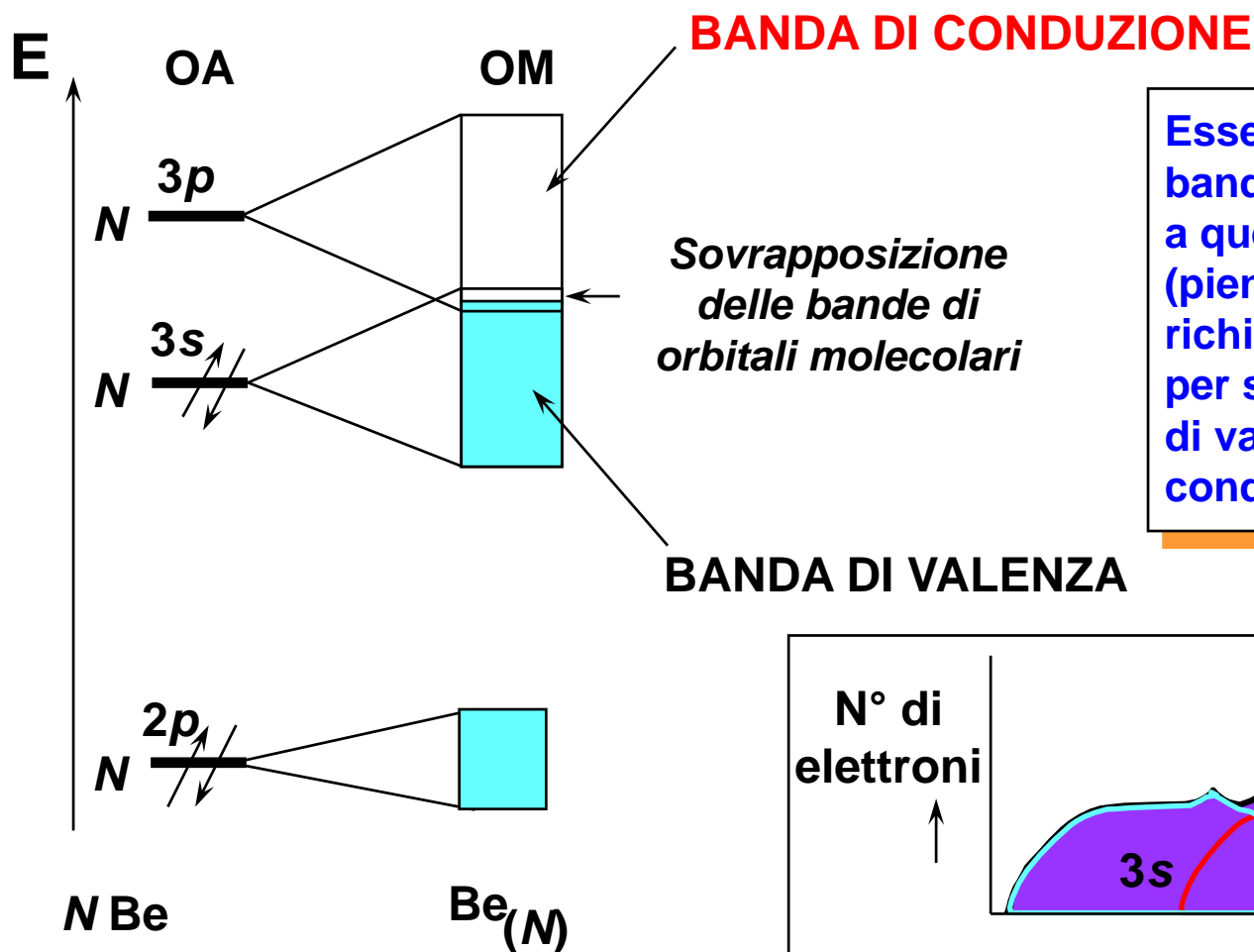


Bande Energetiche nel Sodio Metallico (in funzione della distanza internucleare)

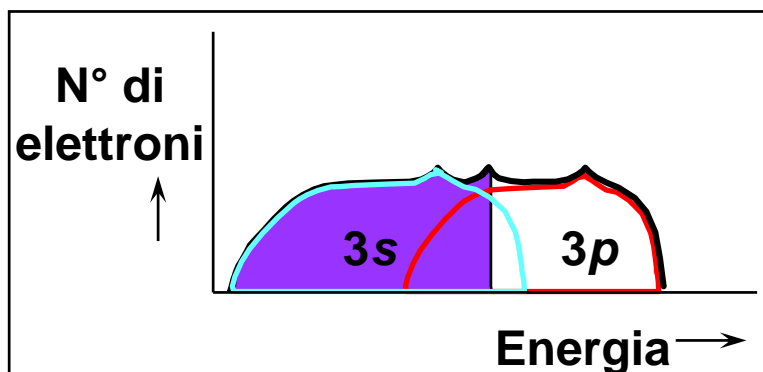




Banda di Valenza e Banda di Conduzione nel Magnesio Metallico ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$)

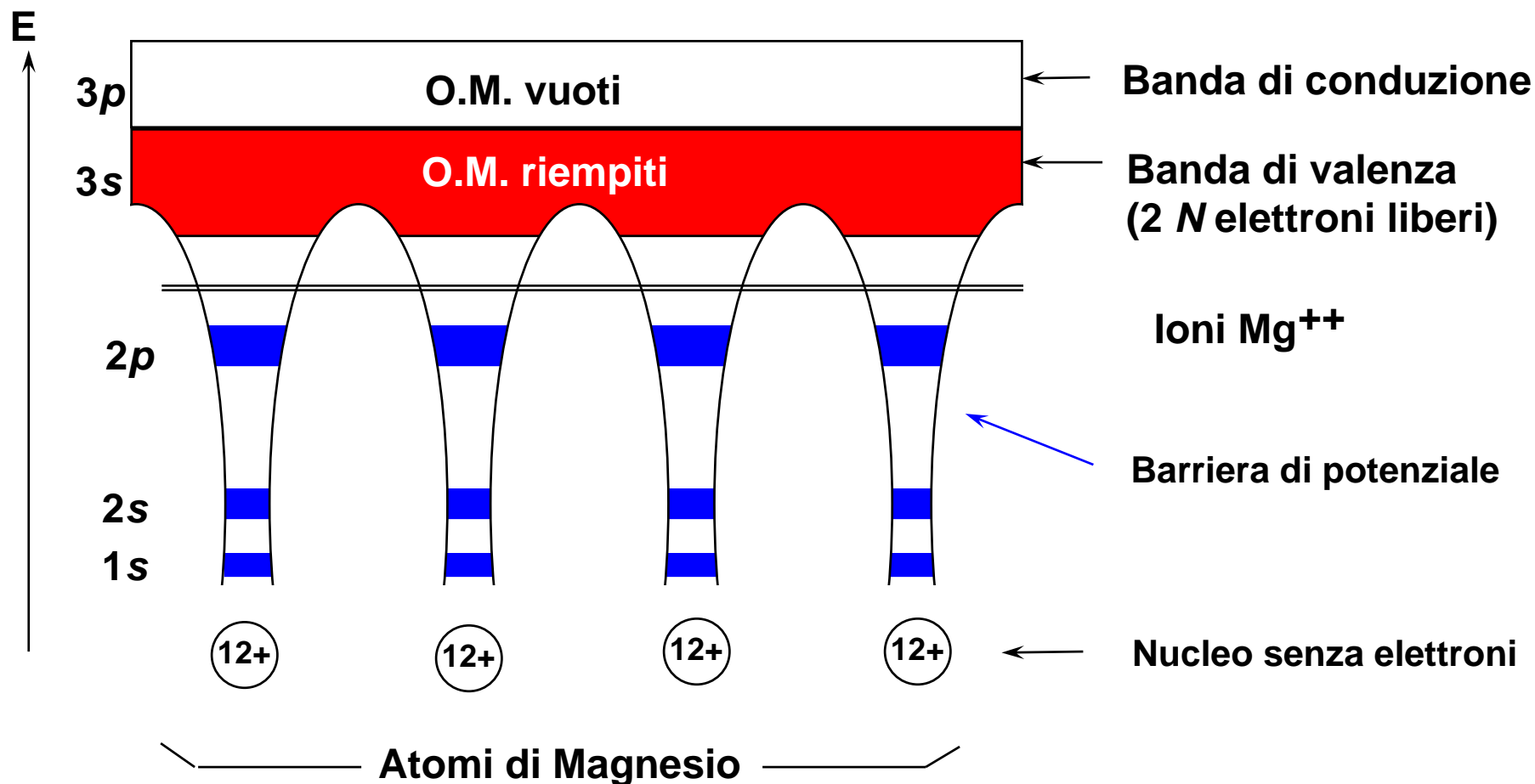


Essendo gli orbitali della banda $2p$ (vuota) contigui a quelli della banda $2s$, (piena) gli elettroni richiedono bassa energia per spostarsi dalla banda di valenza a quella di conduzione.



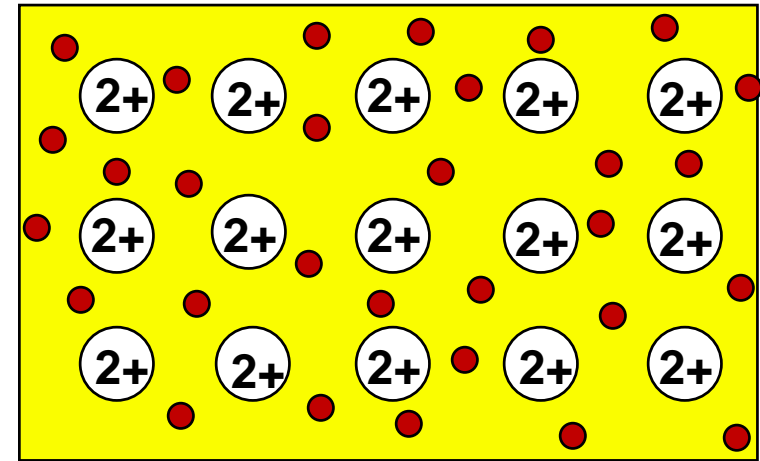
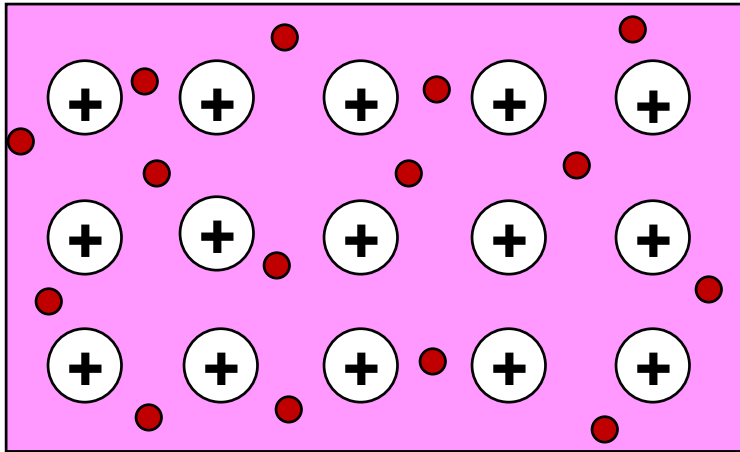


Livelli Energetici in Metalli





Modello di Metallo



- **Elettrone libero di muoversi tra un reticolo rigido di cationi (modello a “mare di elettroni”)**

a) Metallo monovalente (Li)

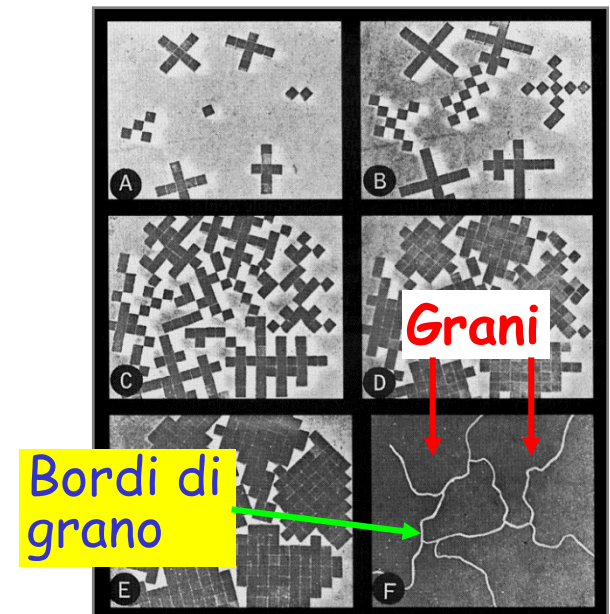
b) Metallo bivalente (Mg)



Proprietà dei Metalli

Tutte le proprietà dei metalli sono la conseguenza della struttura cristallina dei loro reticoli e del legame metallico.

- Alta densità ← l'efficienza d'impaccamento dei centri atomici nel reticolo
- Buona conducibilità elettrica e termica ← la mobilità degli elettroni di valenza nel reticolo cristallino
- Opacità e riflettività ← l'abilità degli elettroni di valenza di assorbire e rimettere la luce
- Punto di fusione ← le energie dei legami metallici sono superate dal calore applicato
- Struttura a grani ← la crescita del solido metallico parte da germi di cristallizzazione (A-E), e i cristalli crescono l'uno verso l'altro. Quando due o più cristalli collidono, la loro crescita si arresta e così l'intero spazio è riempito da cristalli (F).

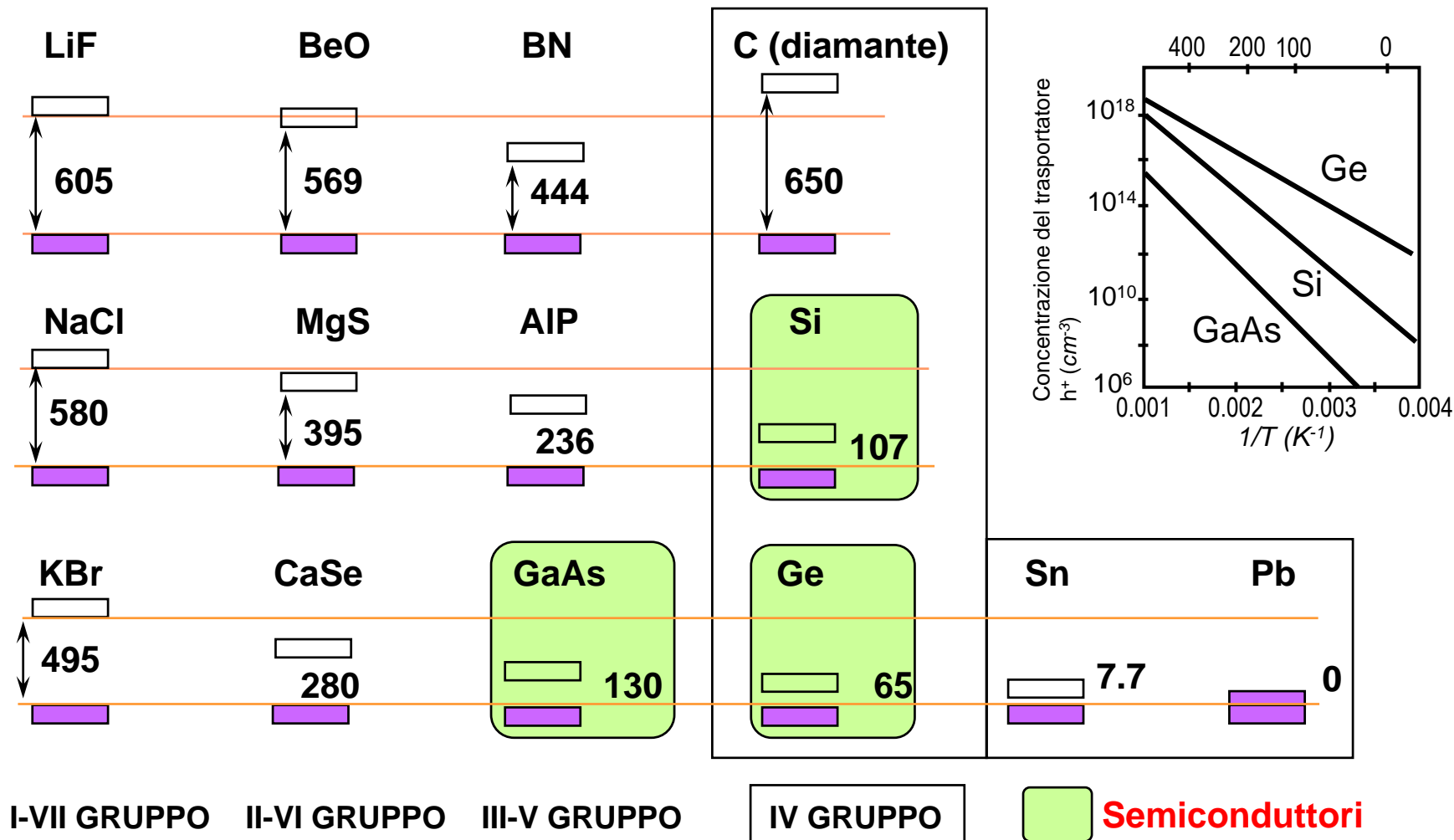




Andamento Periodico dei Punti di Fusione di Metalli (Gruppi I - IV)

I Gruppo	T _{fus} (°C)	II Gruppo	T _{fus} (°C)	III Gruppo	T _{fus} (°C)	IV Gruppo	T _{fus} (°C)
Li	180	Be	1280	B	2300	C	3652
Na	98	Mg	650	Al	660	Si	1410
K	64	Ca	838	Ga	30	Ge	937
Rb	39	Sr	770	In	156	Sn	232
Cs	29	Ba	725	Te	303	Pb	327

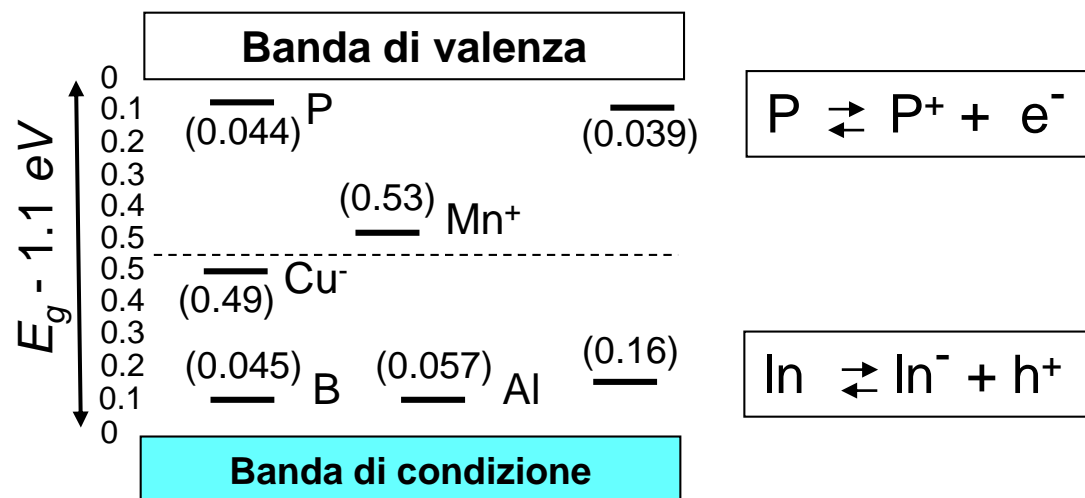
ΔE Banda di Valenza/Conduzione ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)





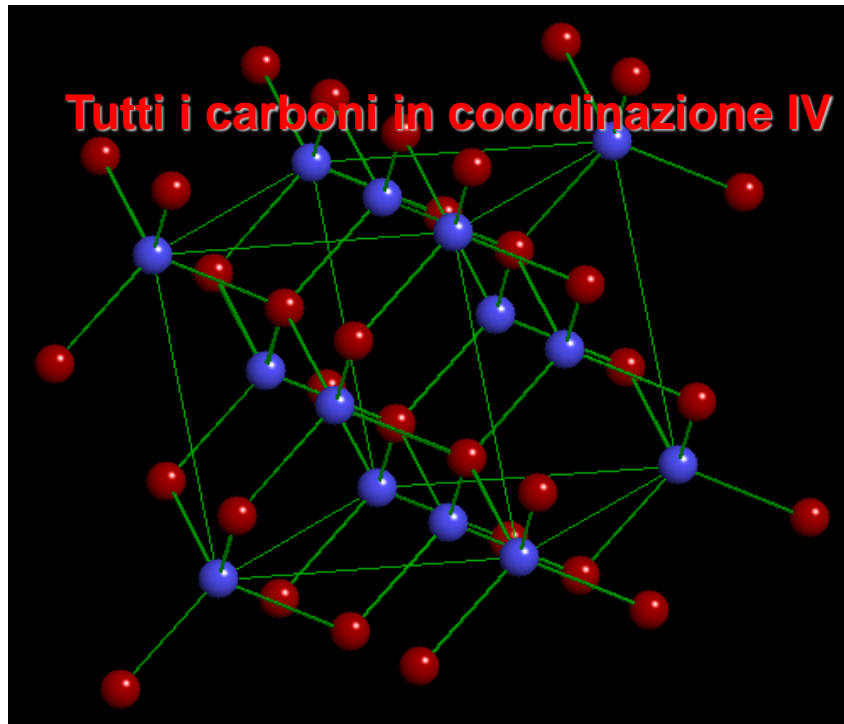
Drogaggio del Silicio

La presenza di impurezze nel reticolo di un semiconduttore può introdurre una nuova banda nel sistema. Se questa è situata nella regione proibita, si crea un nuovo e minore salto di banda che farà aumentare la conducibilità. Il tipo di impurezza (*drogante*) controlla il salto e quindi l'applicazione; si tratta di atomi che contengono nello strato di valenza un elettrone in più o in meno degli atomi del cristallo ospite. P ha un e^- in più del Si delocalizzato nella banda dell'impurezza e funziona da trasportatore di carica (*semiconduttore di tipo N*). Se l'impurezza è l'Indio (3 e^- , uno meno del Si) si crea una vacanza o "buco" (*semiconduttore di tipo P*).



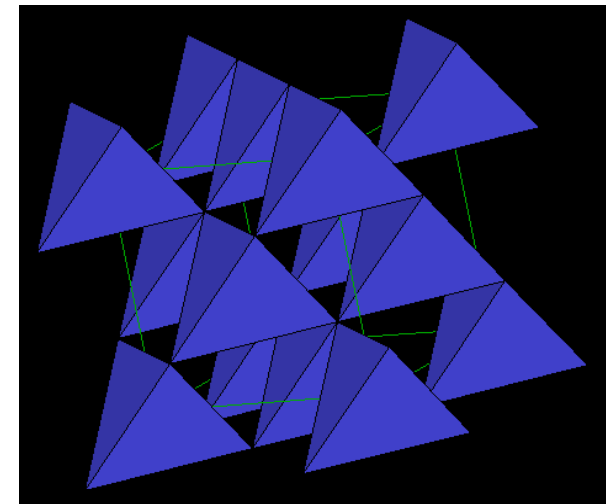
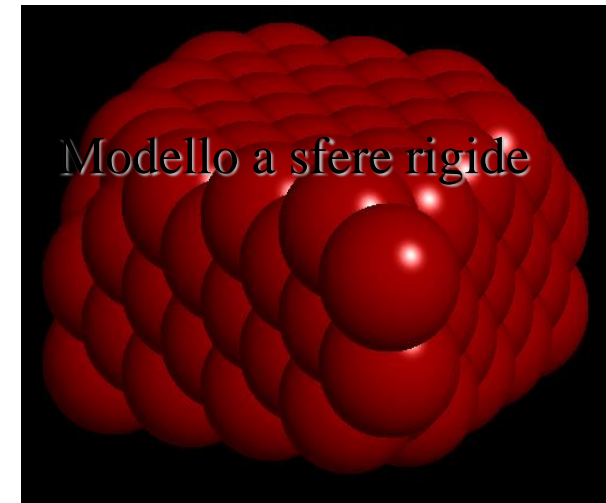


Carbonio Solido (Allotropo Diamante)



modello "ball-and-stick"

cella unitaria FCC

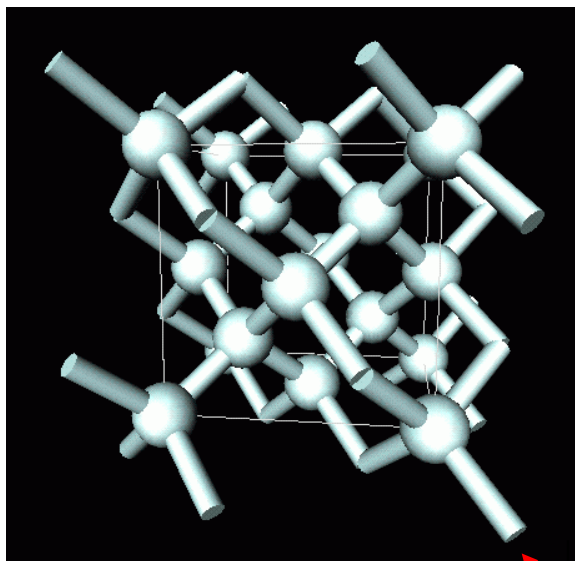


Modello a poliedri Solo i C blu



Solidi Covalenti

(Forme Allotropiche del Carbonio)

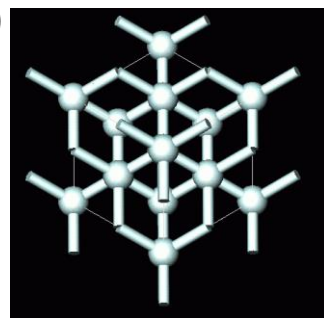


piani impac.

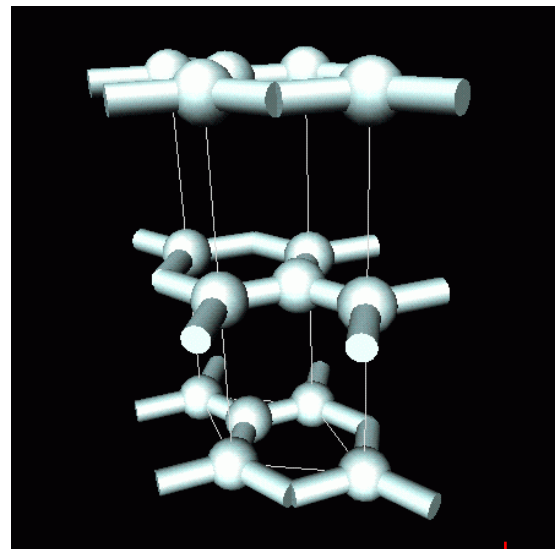
Diamante C sp^3

$(\Delta H_f^\circ = 1.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

densità/ $g\cdot cm^{-1}$	3.5
durezza	10
p.f. /°C	4100



duro, isolante, trasparente

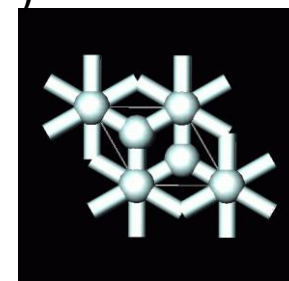


⊥ piani impac.

Grafite C sp^2

$(\Delta H_f^\circ = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

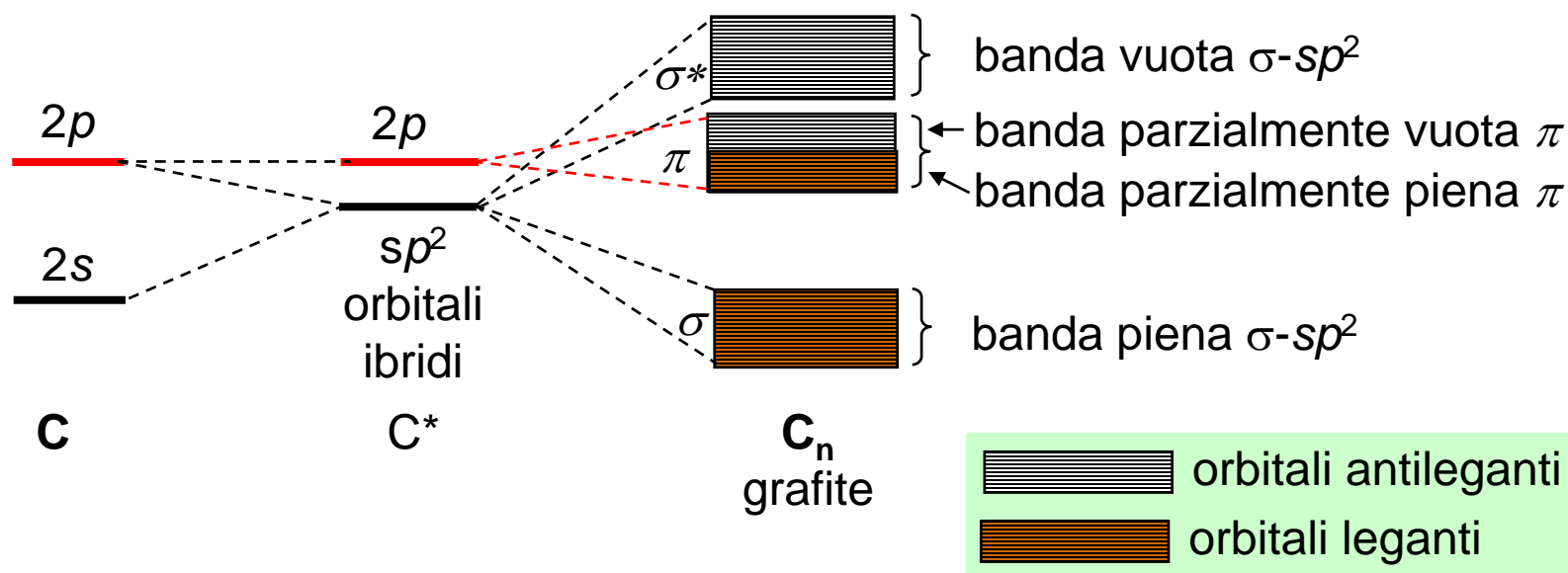
densità/ $g\cdot cm^{-1}$	1.5-2.3
durezza	<1
p.f. /°C	4100



sfaldabile, conduttore, metallico/nero

Conducibilità Elettrica della Grafite

All'interno degli strati esagonali planari, il legame è descritto al meglio da orbitali ibridi sp^2 , come nei derivati aromatici. Gli orbitali p che si sviluppano fuori dal piano non sono ibridizzati.



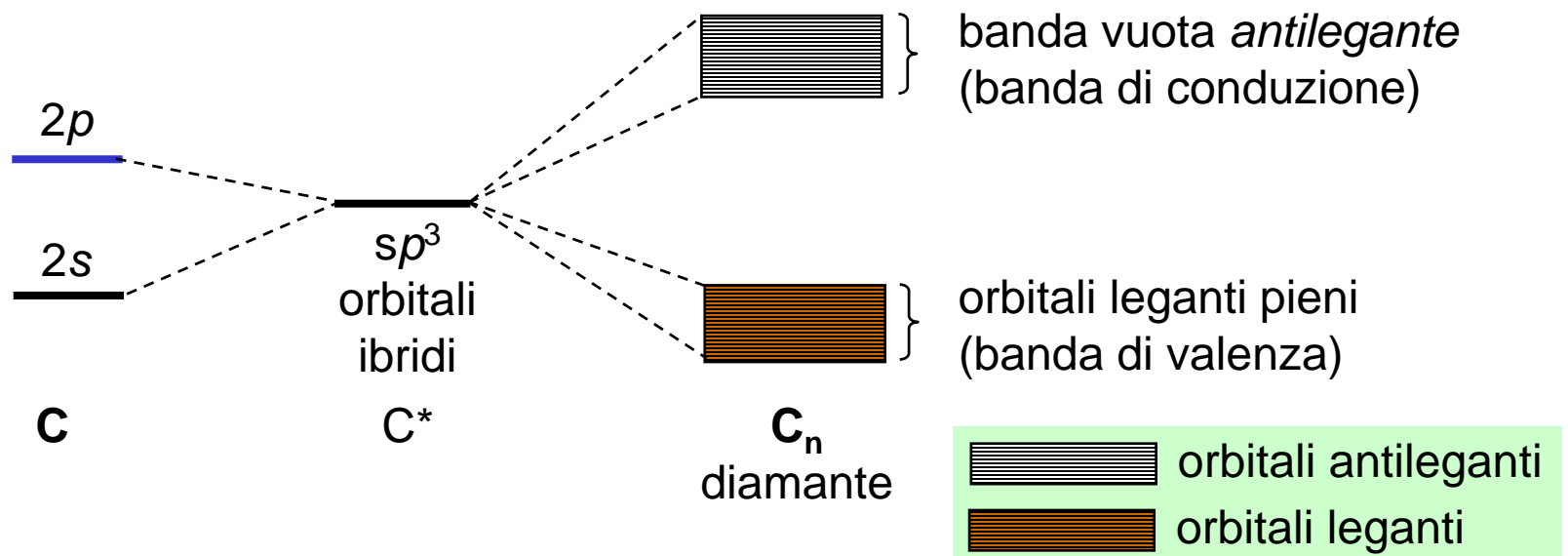
Gli elettroni s e p di valenza riempiono gli orbitali di legame della banda $\sigma-sp^2$, ma solo metà della banda π , fornendo così un **conduttore elettrico** con alta conducibilità lungo i piani.



Proprietà Isolanti del Diamante

Il carbonio ha 4 elettroni di valenza, metà di quelli necessari per riempire le bande $2s$ e $2p$, per cui ci si aspetterebbe che il diamante possa essere un conduttore elettrico. In realtà è **un isolante**.

La causa sta nel fatto che, essendo il carbonio in coordinazione tetraedrica, deve formare 4 orbitali ibridi sp^3 identici e quindi le combinazioni leganti ed antileganti sono energeticamente ben distinte..



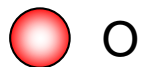
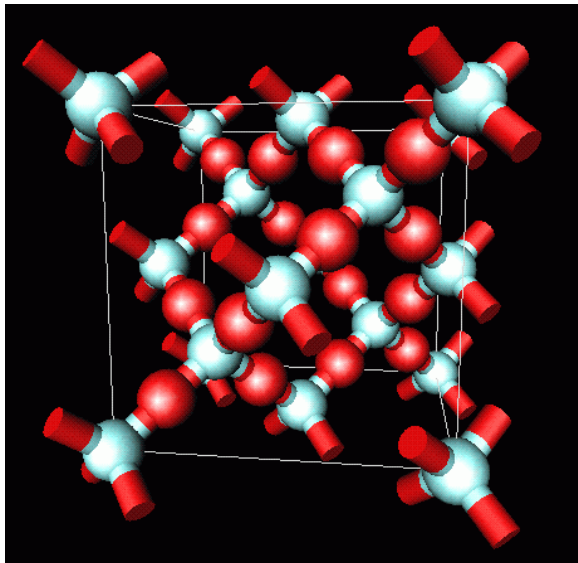
Gli elettroni sono appena sufficienti per riempire la banda di valenza. La banda di conduzione è ad energia molto alta, per cui si ha un **isolante**.



Solidi a Reticolo Covalente e Molecolare

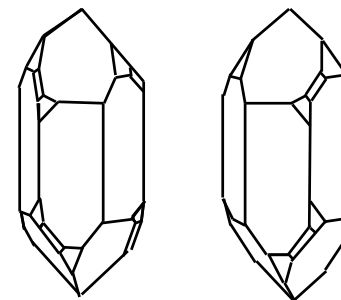


Solidi a Reticolo Covalente (Es. SiO_2)



Il biossido di silicio è un solido covalente che cristallizza in numerose forme polimorfe. Una di queste (la *cristobalite*) presenta un reticolo cubico CCP (tipo diamante) con Si e O tetraedrici (ibridizzati sp^3) ma l'O forma due soli legami per cui c'è analogia spaziale tra C e Si (8 atomi per cella) mentre l'ossigeno si pone negli otto buchi tetraedrici del reticolo (16 atomi per cella), da cui la formula SiO_2 .

La **forma stabile** di SiO_2 a RT è il **quarzo alfa**, cristalli appartenenti al sistema trigonale. Data la disposizione elicoidale della sequenza di tetraedri, il quarzo α è dissimmetrico (presenta attività ottica!) e forma cristalli enantiomorfi.

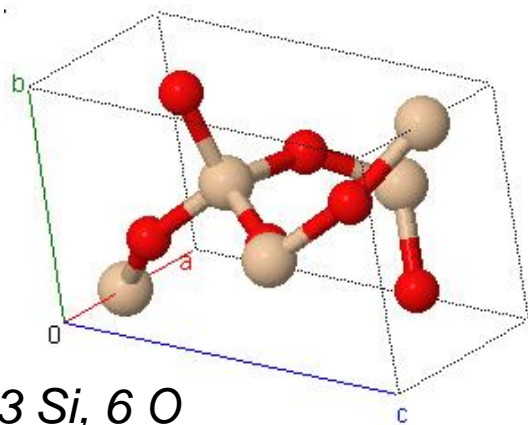
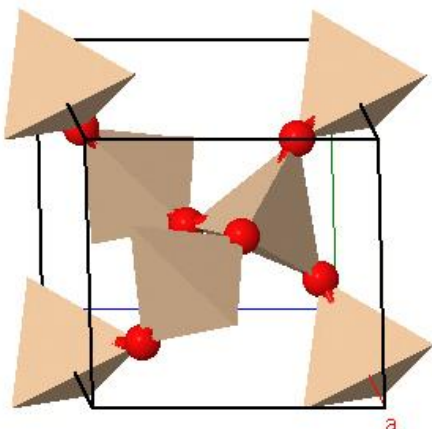


Per una discussione approfondita vedere il sito: http://www.quartzpage.de/gen_struct.html

Struttura della Silice (Polimorfo Quarzo Alfa)

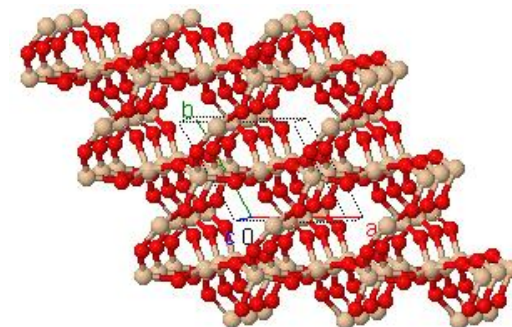
Sistema: Trigonale
 Classe (H-M): 3 2 - Trapezoedrica
 Gruppo Spaziale: $P3_1 2 1$
 Durezza: 7
 Densità: 2.65-2.66 g/cm³

$P 3 2 1$
 $a=4,914\text{\AA}$
 $b=4,914\text{\AA}$
 $c=5,405\text{\AA}$
 $\alpha=90,0^\circ$
 $\beta=90,0^\circ$
 $\gamma=120,0^\circ$



Disposizione spaziale dei Tetraedri di SiO₄ nel quarzo

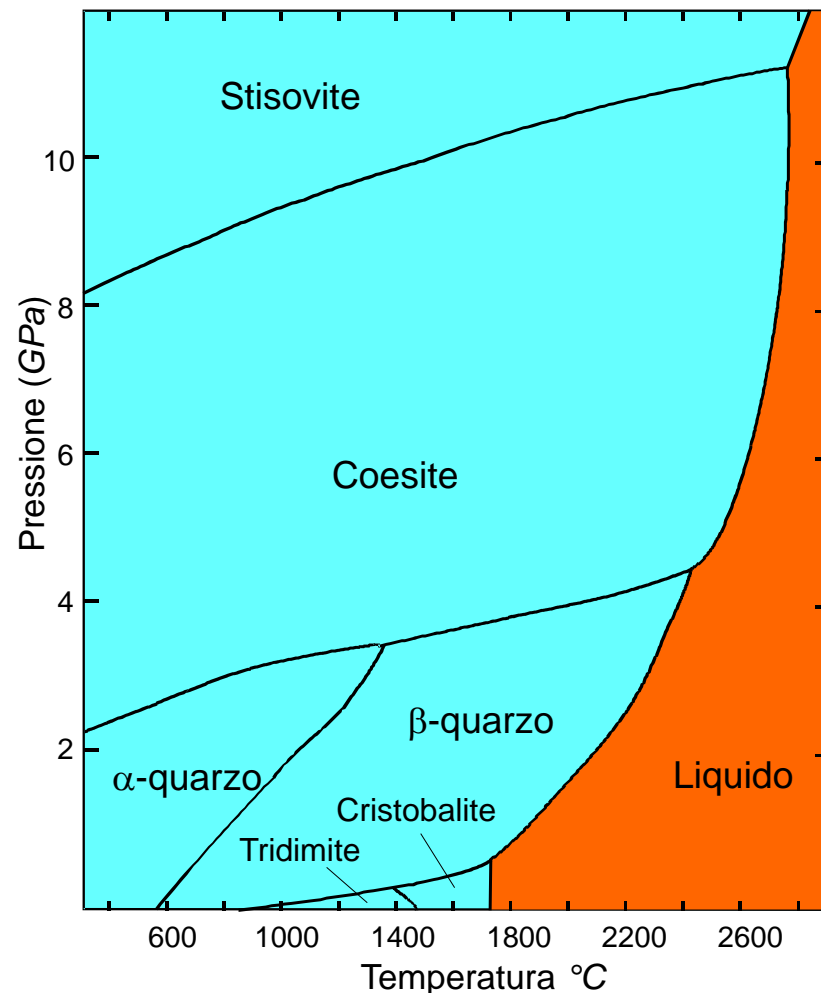
- 1 tetraedro interno
- 2 tetraedri centrati sulla faccia con 2 O
- 4 tetraedri sullo spigolo con 1 O.
- (totale: 3 Si e 6 O)



Polimorfismo della Silice (SiO_2)

Differenti forme strutturali per composti della stessa composizione (*minerali*)

- Come detto il **composto** SiO_2 ha diverse forme cristalline o **polimorfi**
- La forma comune è la forma α -, ma ne esistono altre che diventano stabili in condizioni differenti, la tridimite, la cristobalite, la coesite, la stisovite e le corrispondenti forme β
- Il diagramma di fase a fianco raccoglie i dati termodinamici delle condizioni di stabilità dei vari polimorfi della SiO_2 .
- Sono ben evidenti le differenze con il composto CO_2 (gas a RT)!!



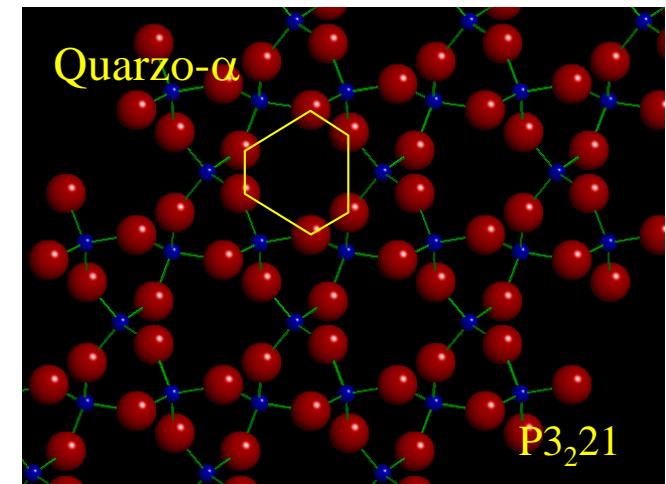
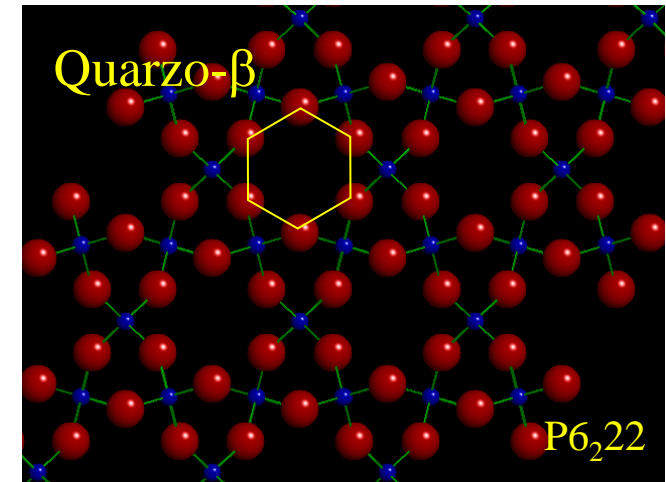
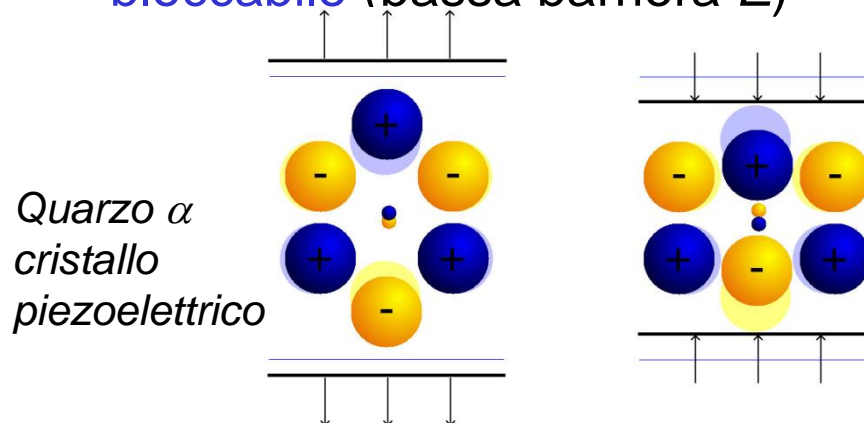
Da Swamy, Saxena (1994)
 J. Geophys. Res., **99**, 11,787-11,794.



Polimorfismo SiO_2

1. Polimorfismo Sostitutivo

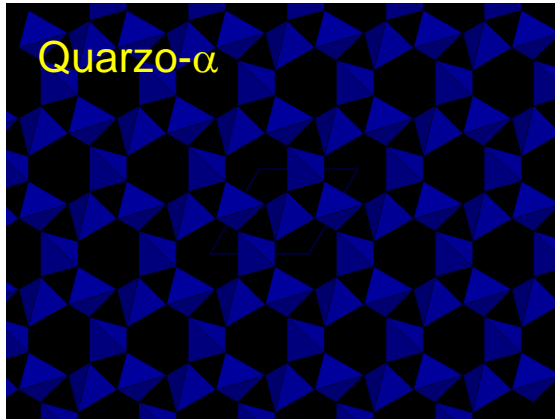
- Si noti: T superiori \rightarrow simmetria superiore dovuta alla maggiore energia termica (può geminare come T si abbassa)
- La transizione implica piccoli aggiustamenti e **nessuna rottura di legami**.
- Facilmente invertibile e **non-bloccabile** (bassa barriera E)



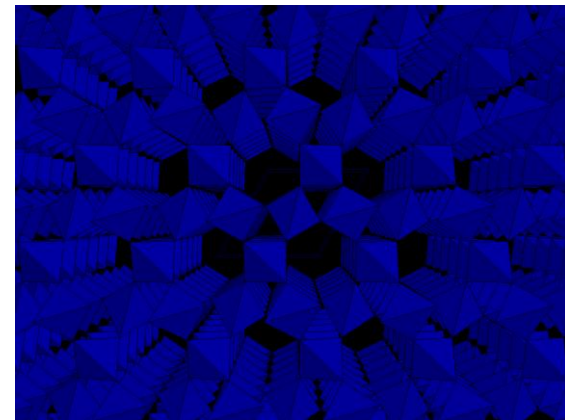
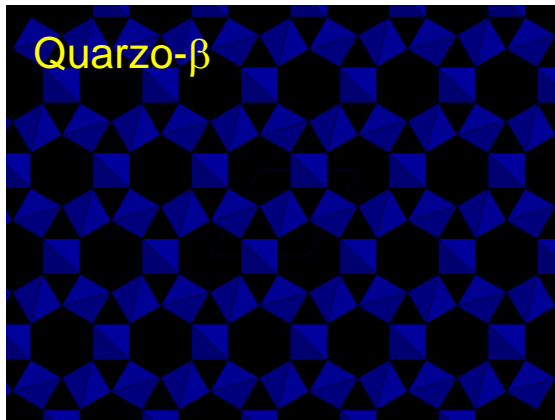
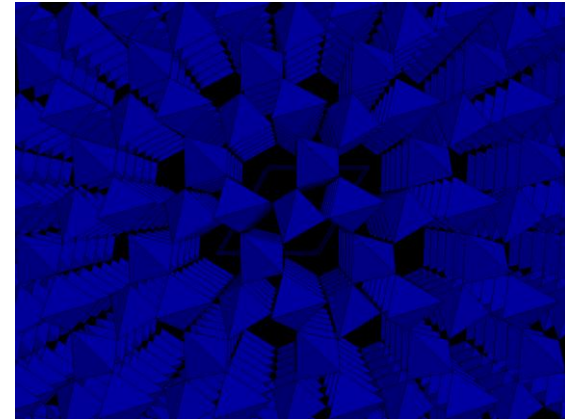


Transizione Quarzo $\alpha \rightarrow \beta$

Proiezione 001 - Classe Crist. 32



↓ a 581°C



Proiezione 001 - Classe Crist. 622



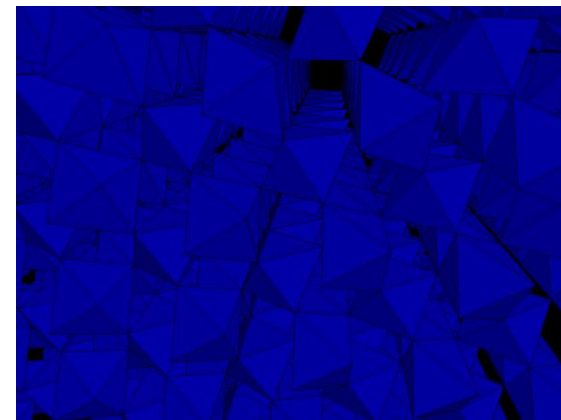
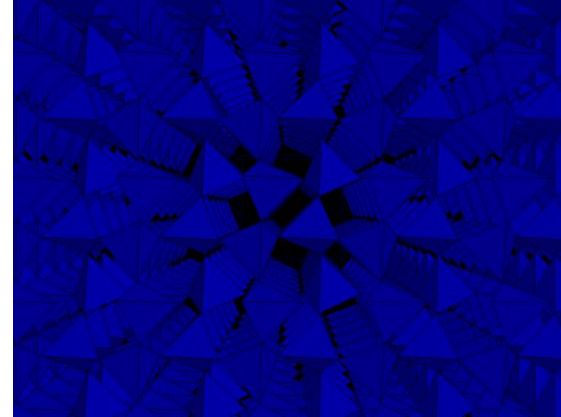
2. Polimorfismo Ricostruttivo

- Più comune: altri polimorfi del quarzo, grafite-diamante, calcite-aragonite, ecc..
- La transizione implica aggiustamenti estesi, incluse le rotture e riformazione di legami
- Alta barriera E, per cui è **bloccabile** e non facilmente invertibile (si trova ancora della tridimite Precambriana)
 - Stabile
 - Instabile
 - Metastabile



SiO₂ Cristobalite e Stishovite

Proiezione 001 - Struttura Cubica

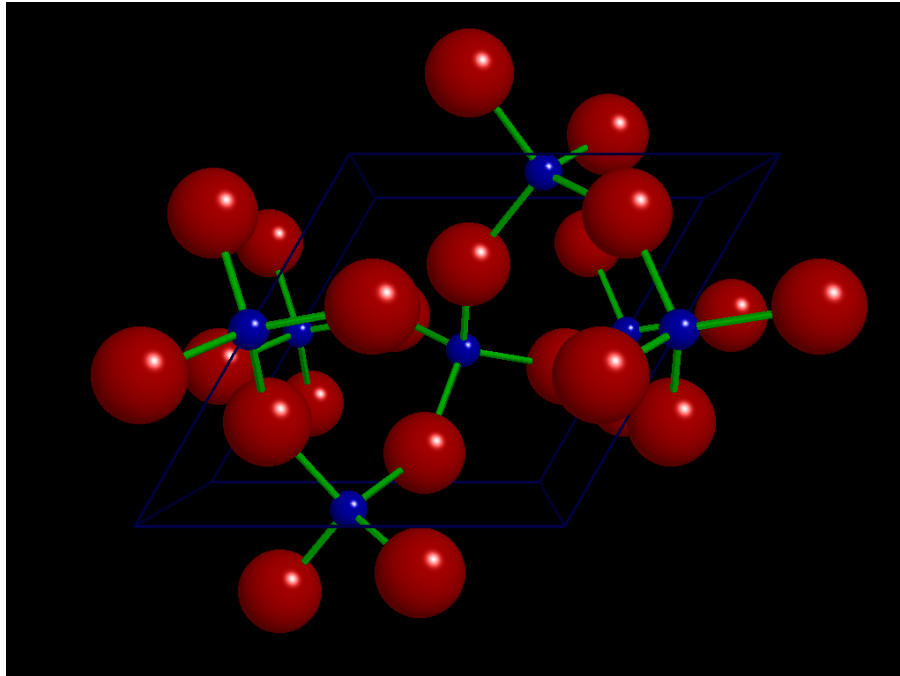


Alta pressione → Si(VI)



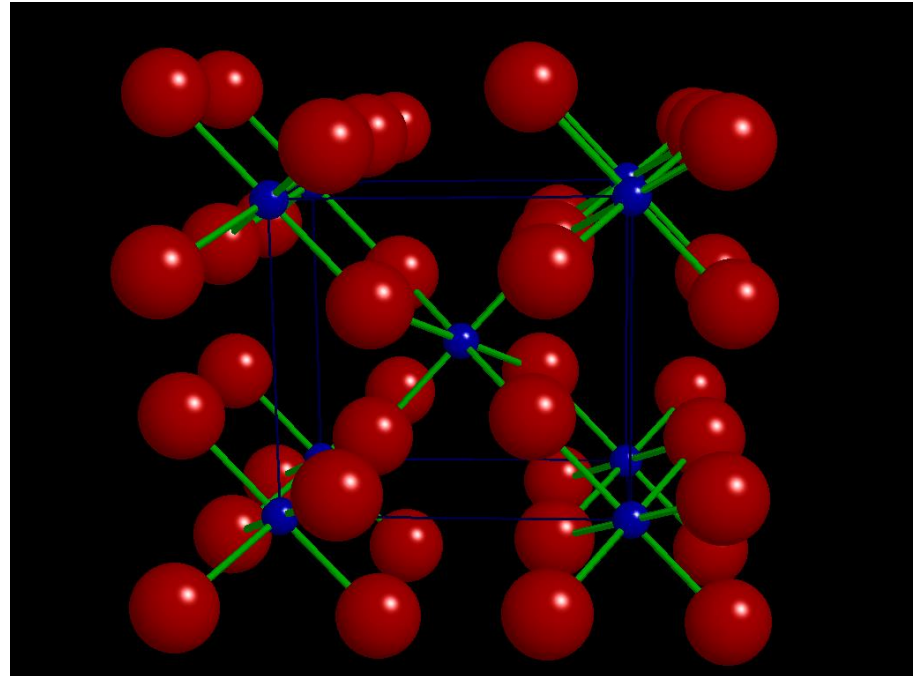
Coordinazione nella Silice

Quarzo α

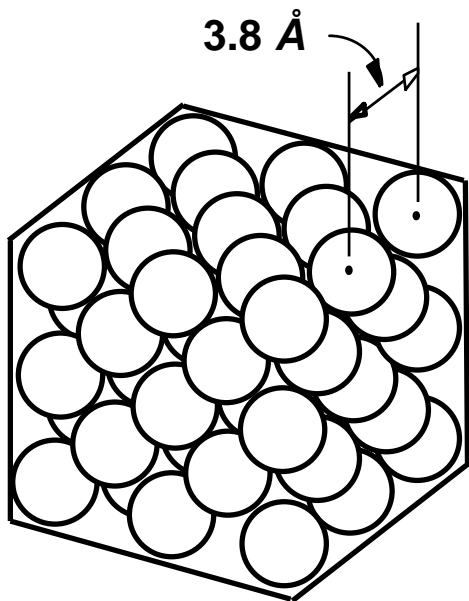


Si tetracoordinato

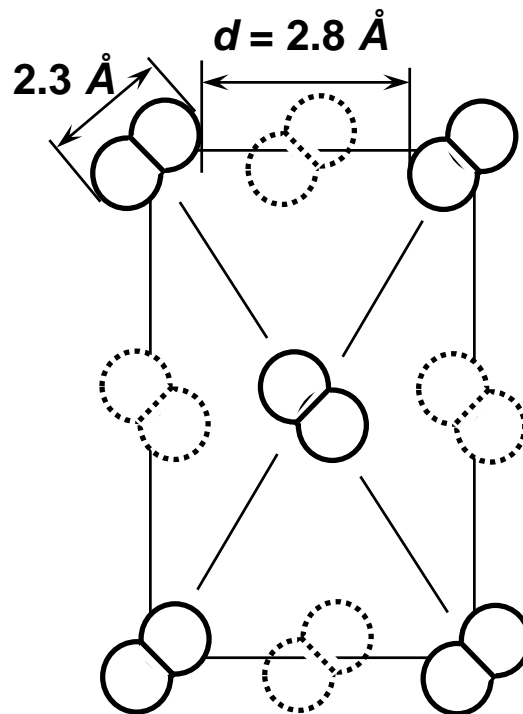
Stisovite



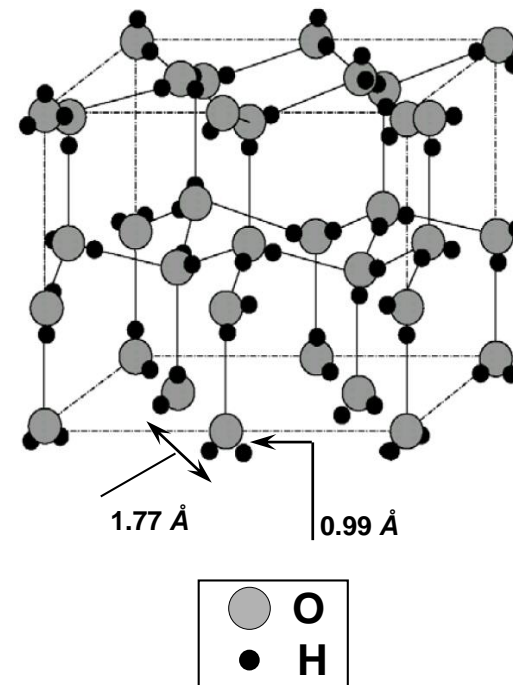
Si esacoordinato



Argon solido
Impaccamento
a corpo cubico compatto



Bromo solido
Impaccamento
esagonale compatto



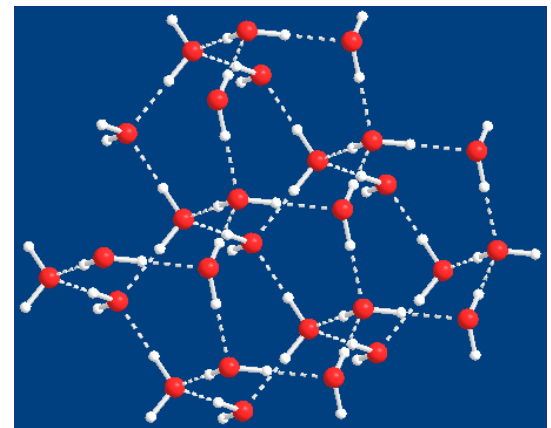
Ghiaccio
Impaccamento
cubico



Solidi Molecolari

- Forze Intermolecolari: dipolo-dipolo, dispersione di London e legami ad H.
- Le deboli forze intermolecolari originano bassi punti di fusione.
- I gas a temperatura ambiente normalmente formano liquidi e, a bassa temperatura, solidi molecolari.
- Un efficiente impaccamento delle molecole è importante (in quanto non sono sfere perfette).

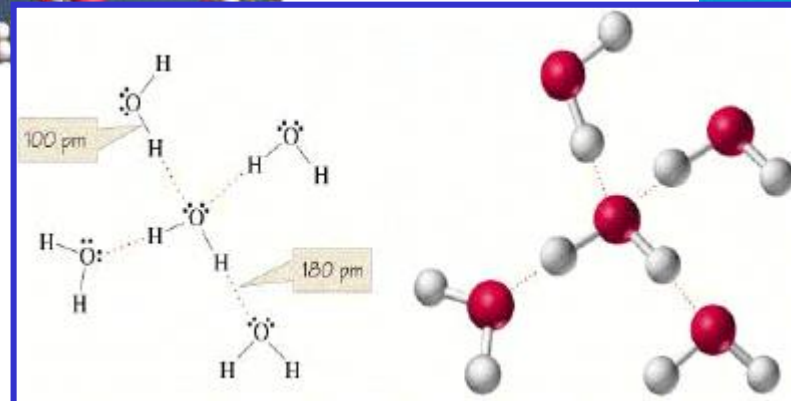
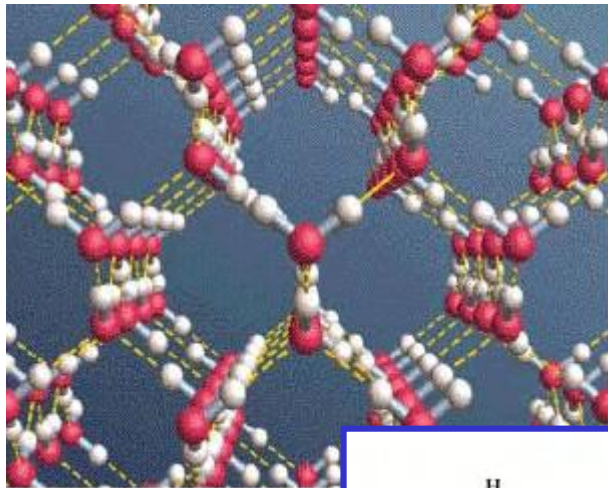
Reticolo di legami intermolecolari ad H nel ghiaccio





Cavità nella struttura ordinata del ghiaccio imposta dai legami ad idrogeno

Cristalli di ghiaccio - struttura caratteristica a dendrimeri. Da ciò deriva le peculiarità della neve





 POLITECNICO DI MILANO



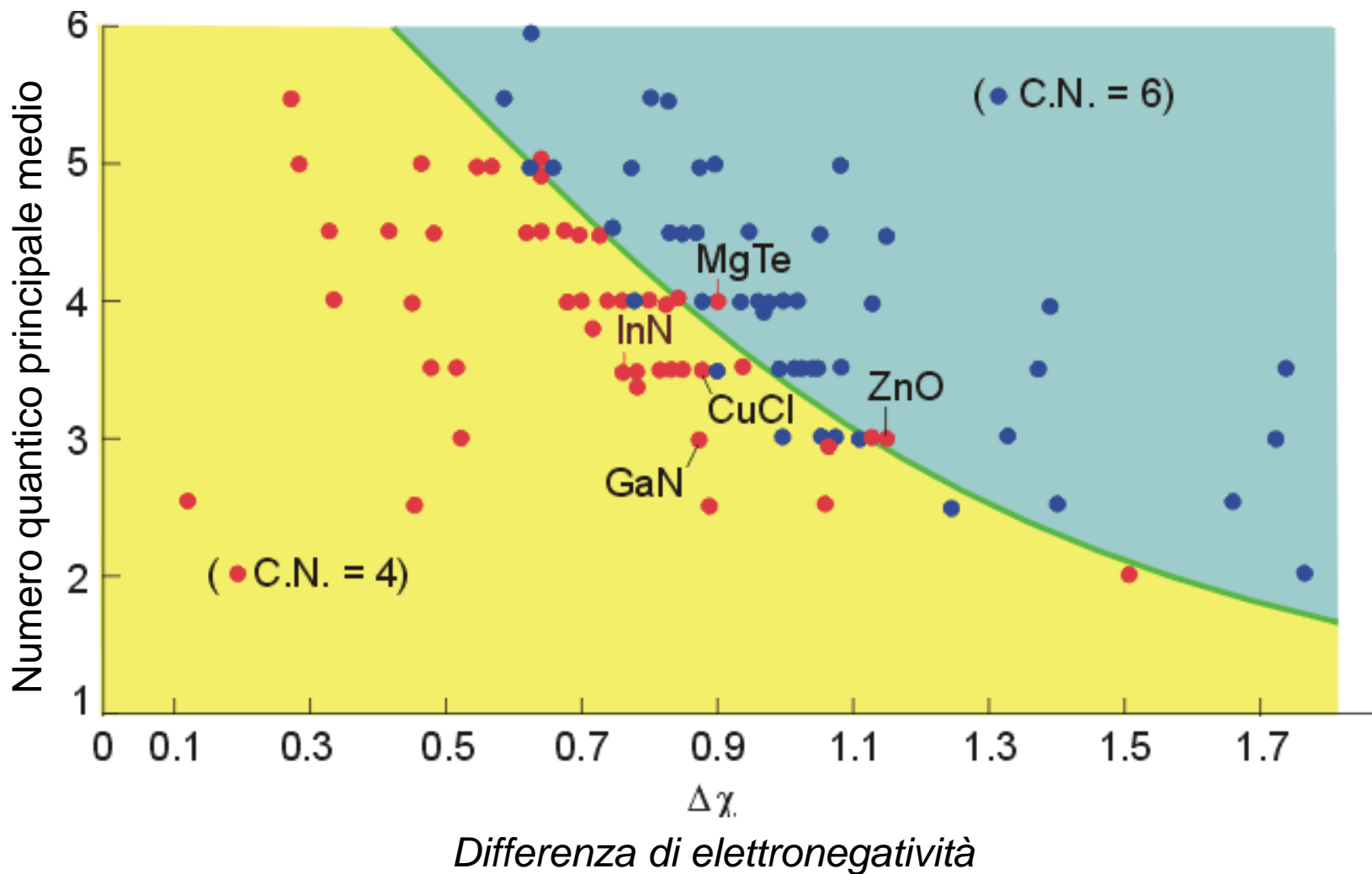
Solidi Ionici

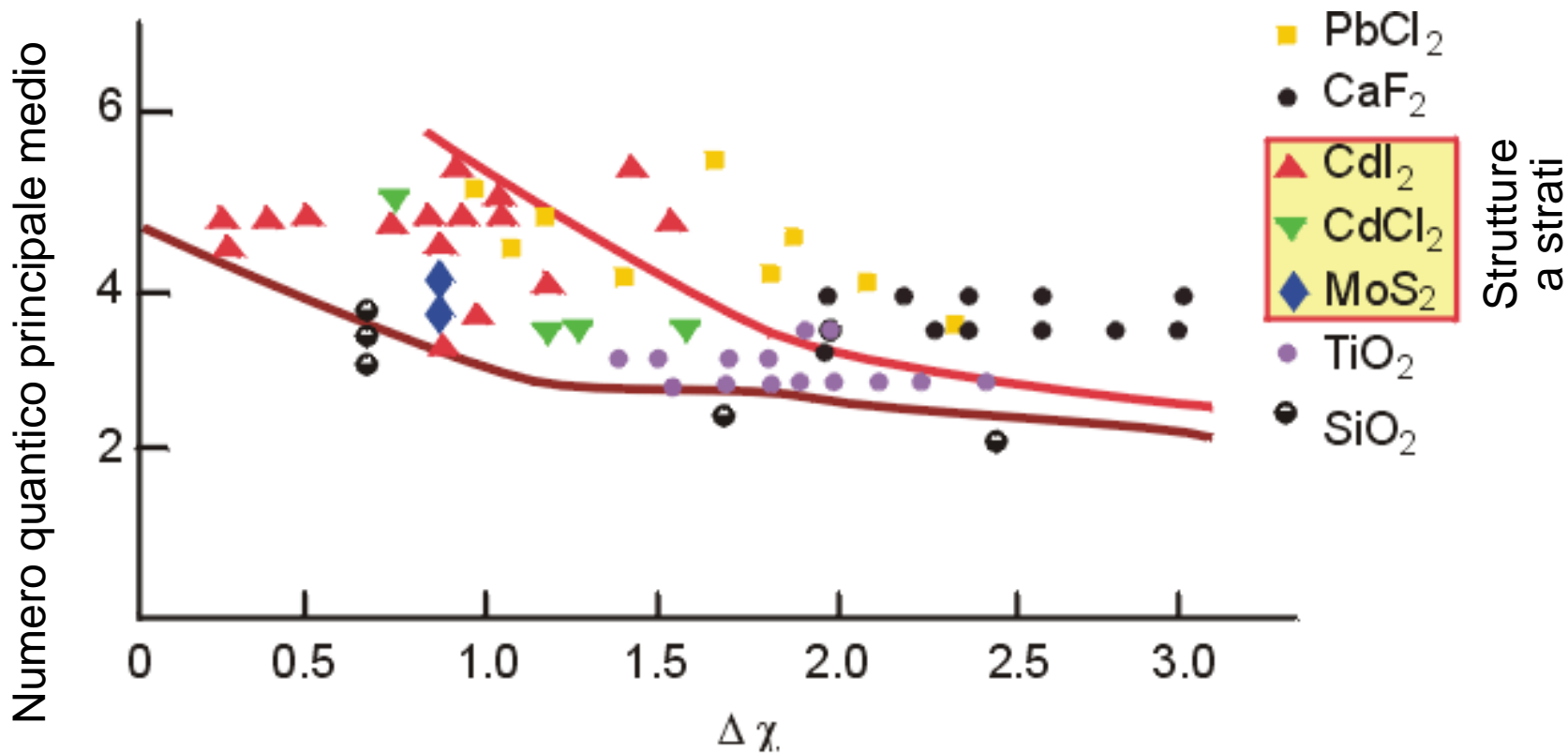


- **Mentre le disposizioni ad impaccamento compatto sono normalmente le strutture più stabili per atomi non carichi, questi reticoli sono sfavoriti in sistemi ionici in cui cationi e anioni sono di dimensioni dissimili.**
- Il catione centrale diventa troppo piccolo per il sito XII (tipico di atomi uguali - metalli) e **assume un numero di coordinazione più basso** (il sito successivo più piccolo). Lo fa anche se leggermente troppo grande per il sito immediatamente inferiore.
- **Nei solidi ionici sono le interazioni elettrostatiche e l'entità dei rapporti anione/catione a dominare il tipo di struttura cristallina che un certo materiale adotta.**



MX solidi

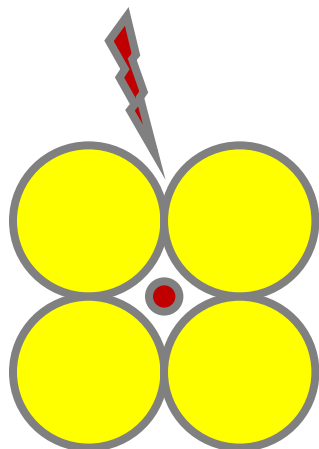




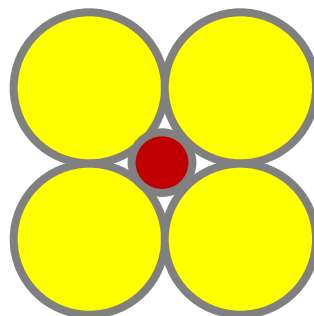


(1) Attorno ad ogni catione si forma un poliedro di anioni con una distanza tra catione ed anione determinata dalla somma dei raggi ionici e il numero di coordinazione dal rapporto tra i raggi: $r(\text{catione})/r(\text{anione})$

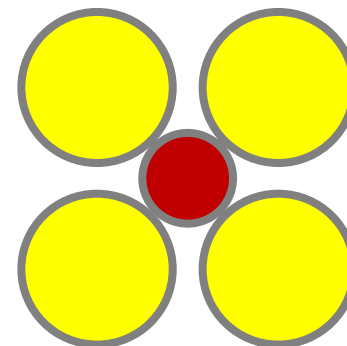
Scenario per i rapporti dei raggi:



Caso peggiore



ottimo

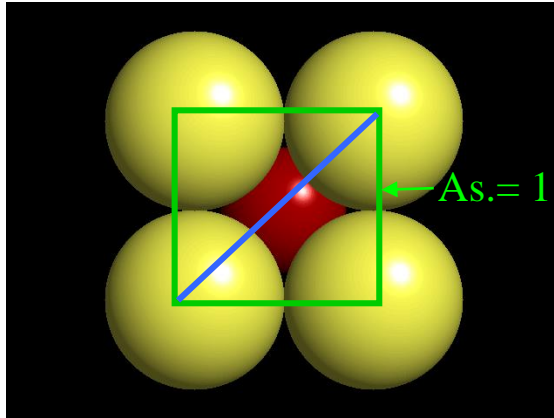


*Basso riempimento
dello spazio*

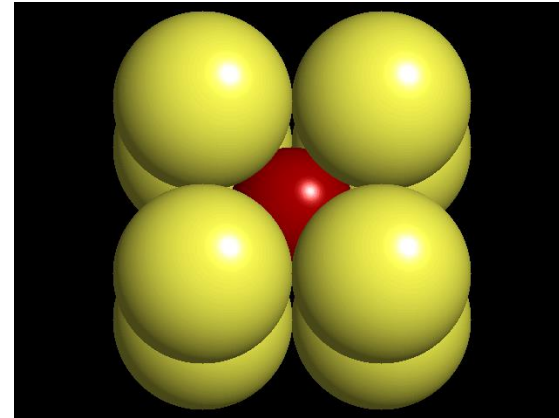


Il Sito NC-8 Inferiore a NC-12

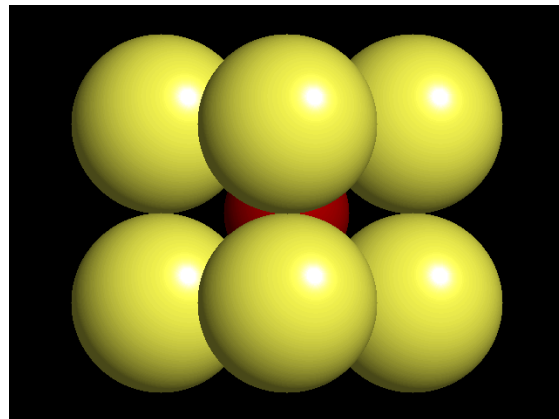
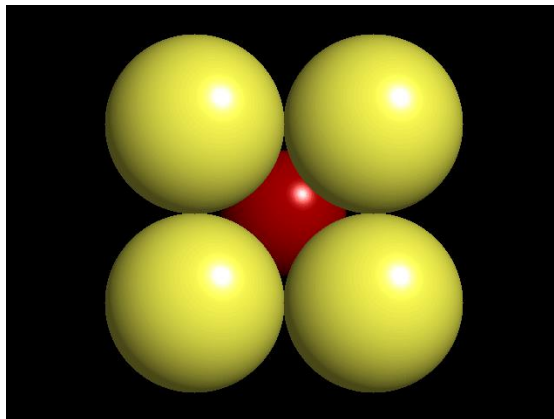
(Reticolo Cubico a Corpo Centrato, valido per r_C/r_A da 1 a 0.732)



Il catione
in rosso



Lunghezza diagonale = $\sqrt{2}$





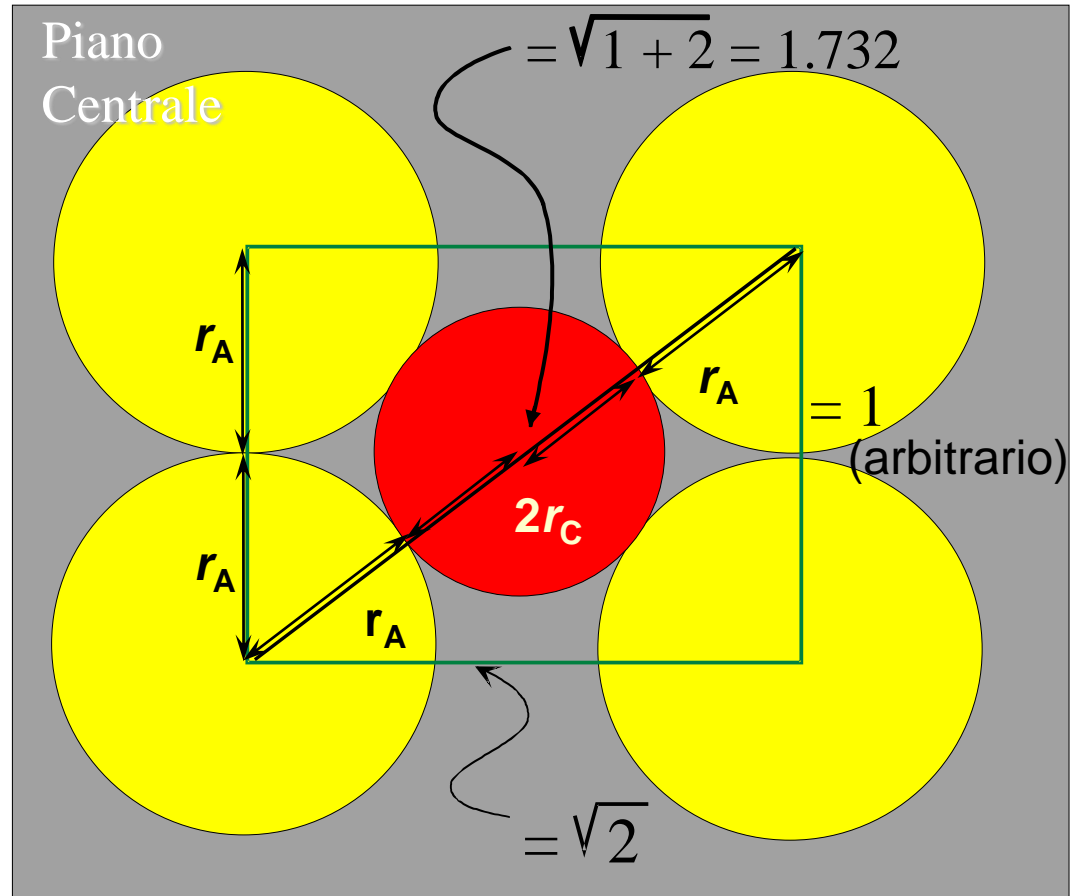
Quanto varrà il rapporto r_C/r_A per questa condizione limite?

$$1.732 = d_C + d_A = 2(r_C + r_A)$$

Se $d_A = 1$

allora $d_C = 0.732$

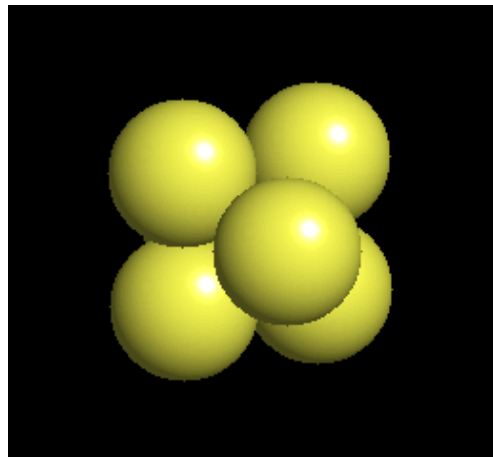
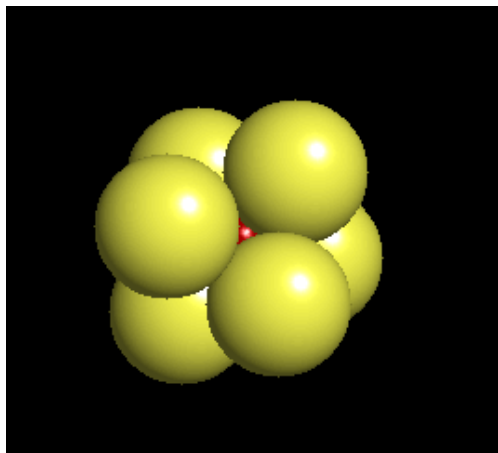
$$\begin{aligned} d_C/d_A &= r_C/r_A \\ &= 0.732/1 = 0.732 \end{aligned}$$



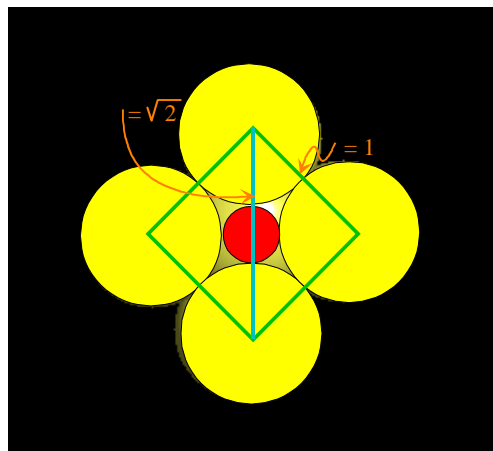
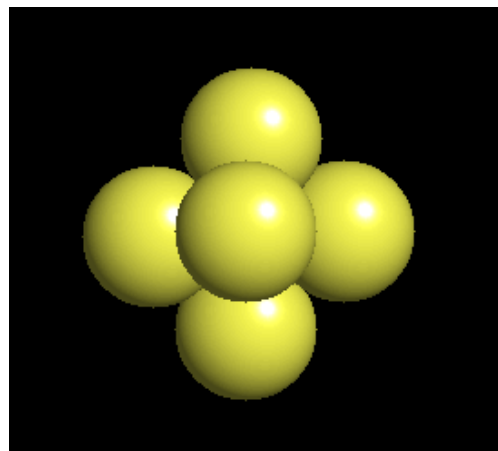


Il Sito NC-6 è più Piccolo di Quello a NC-8

(sito ottaedrico, valido per r_C/r_A da 0.732 a 0.414)



**N.C. VI -
Il catione al
centro di un
ottaedro di
anioni
impaccati in
modo compatto**

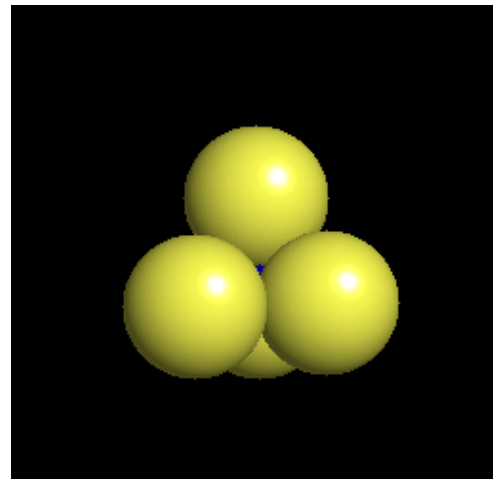
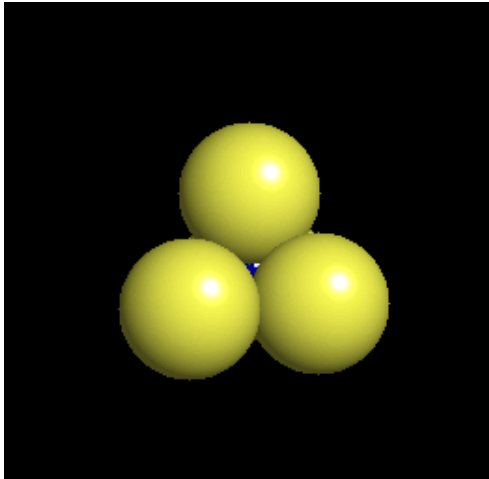


$$1.414 = d_C + d_A$$

Se $d_A = 1$

$$\Rightarrow d_C = 0.414$$

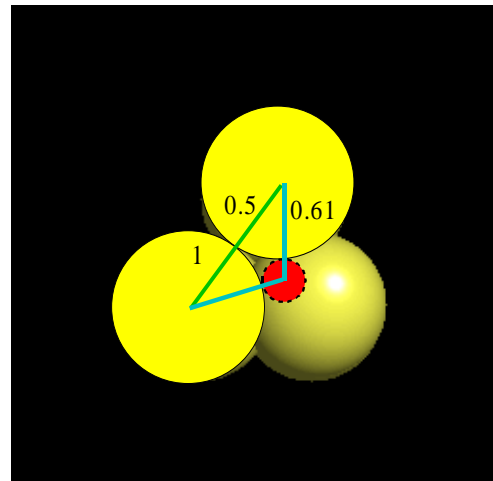
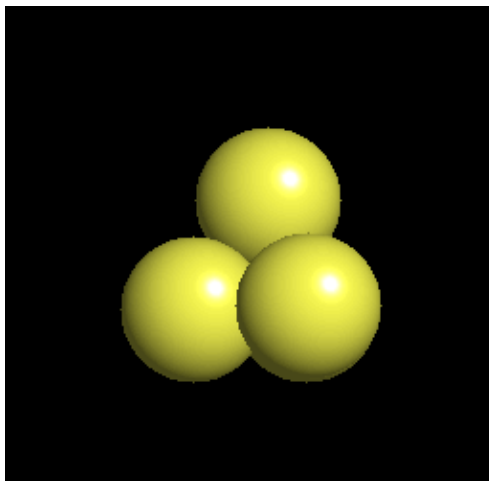
$$\begin{aligned} d_C/d_A &= r_C/r_A \\ &= 0.414/1 = 0.414 \end{aligned}$$



NC IV.

**Il catione è al centro
di un tetraedro di
anioni.**

Rapporto $r_C/r_A = 0.225$



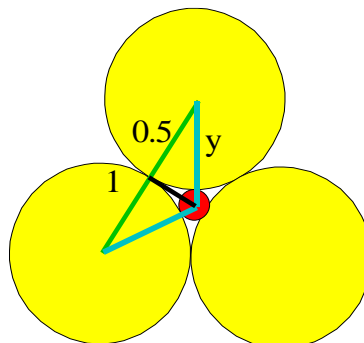
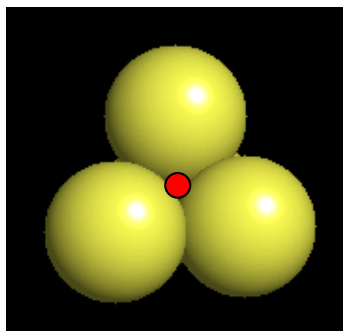
**Distanza centro-
vertice del tetraedro
di lato 1.0 = 0.6124**

$$r_C = 0.612 - 0.5 = 0.1124$$

$$r_C/r_A = 0.1124/0.5 = 0.225$$



NC-3



Il catione si sposta dal centro del tetraedro al centro di una faccia coplanare a tre anioni

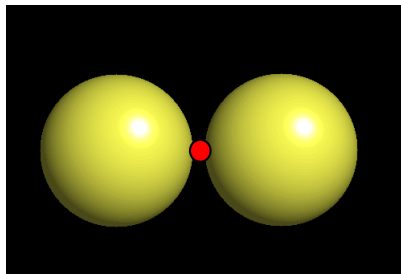
Condizione limite a cui si verifica questa situazione: $r_C/r_A = 0.155$

$$\cos 60 = 0.5/y \quad y = 0.577$$

$$r_C = 0.577 - 0.5 = 0.077$$

$$r_C/r_A = 0.077/0.5 = 0.155$$

NC-2



Se r_C/r_A diminuisce sotto 0.15 il catione si sposta nel sito di coordinazione inferiore: II. Il catione migra direttamente tra 2 anioni vicini.



Regola del Rapporto Radiale

r^+/r^-	Numero di Coordinazione	Tipo di reticolo o geometria	Catione
1.0	12	HCP e CCP	metallo
1.0 – 0.732	8	Cubico	K, Na
0.732 – 0.414	6	Ottaedrico	Al, Fe, Mg, Ca
0.414 – 0.225	4	Tetraedrico	Si, Al
0.225 – 0.155	3	Triangolare	C
<0.155	2	Lineare	



(2) Le cariche locali negative e positive si devono bilanciare.

La somma delle valenze di legame $\sum s_{ij}$ deve eguagliare lo stato di ossidazione V_i dello ione i : $V_i = \sum s_{ij}$

Esempio 1 - TiO_2 (Rutilo)

$$\text{CN}(\text{Ti}^{4+}) = 6, \text{CN}(\text{O}^{2-}) = 3: s_{ij} = \pm 2/3$$

$$\sum s_{ij}(\text{Ti}) = 4, \sum s_{ij}(\text{O}) = 2$$

Esempio 2 - GaAs (Sphalerite)

$$\text{CN}(\text{Ga}^{3+}) = 4, \text{CN}(\text{As}^{3-}) = 4: s_{ij} = \pm 3/4$$

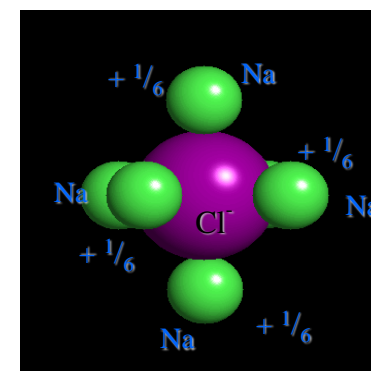
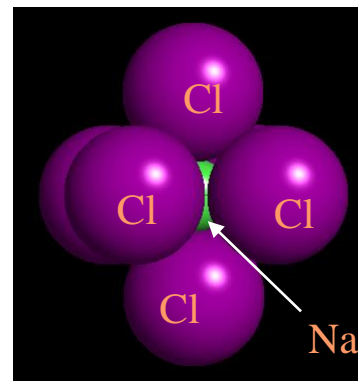
$$\sum s_{ij}(\text{Ga}) = 3, \sum s_{ij}(\text{As}) = 3$$

Esempio 3 - NaCl (Sale)

$$\text{CN}(\text{Na}^+) = 6, \text{CN}(\text{Cl}^-) = 6: s_{ij} = \pm 1/6$$

$$\sum s_{ij}(\text{Na}) = 1, \sum s_{ij}(\text{Cl}) = 1$$

Una struttura ionica è stabile nella misura in cui la somma delle forze elettrostatiche dei legami che un anione forma con i cationi adiacenti è uguale alla carica di quell'anione



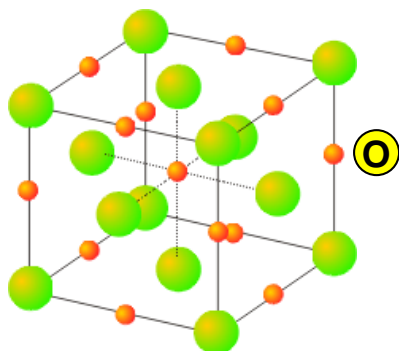


Strutture Ioniche ad Impaccamento Compatto di Anioni

Molte strutture di cristalli ionici sono descrivibili come impaccamenti compatti di grossi anioni, nelle cui cavità si dispongono i piccoli cationi.

Per esempio, se gli anioni costituiscono un reticolo cubico compatto (CCP) i cationi possono inserirsi in due diverse cavità:

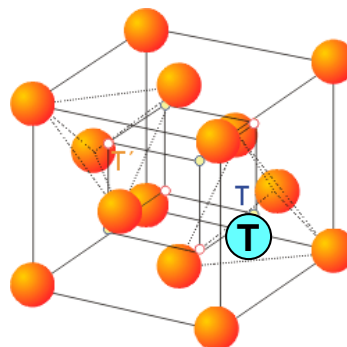
(a) cavità ottaedriche



Numero cavità ottaedriche: 4

**Solido NaCl: tutte le O
occupate da Na^+**

(b) cavità tetraedriche



Numero cavità tetraedriche: 8

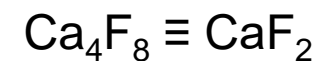
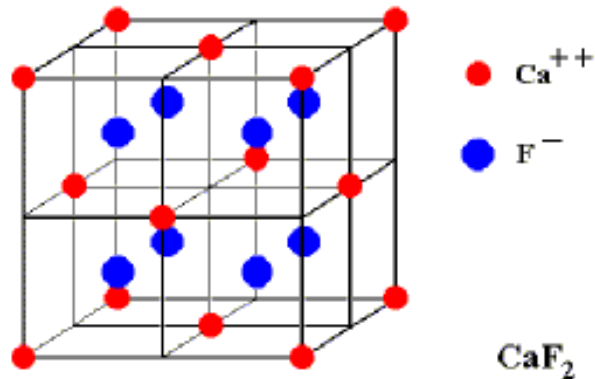
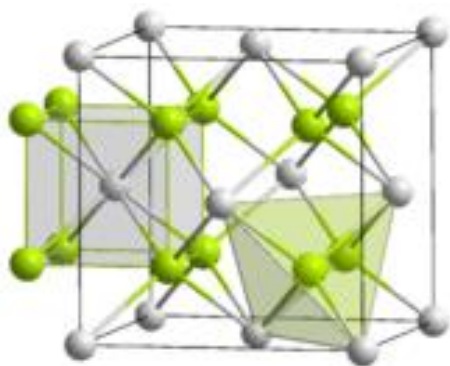
**Solido ZnS: metà delle T
occupate da Zn^{2+}**
**Solido Li_2O : tutte le T
occupate da Li^+ (*)**

- Nodo reticolare anione
- ⊙ Cavità ottaedrica
- ⊔ Cavità tetraedrica

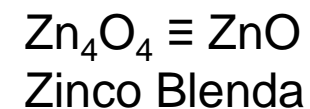
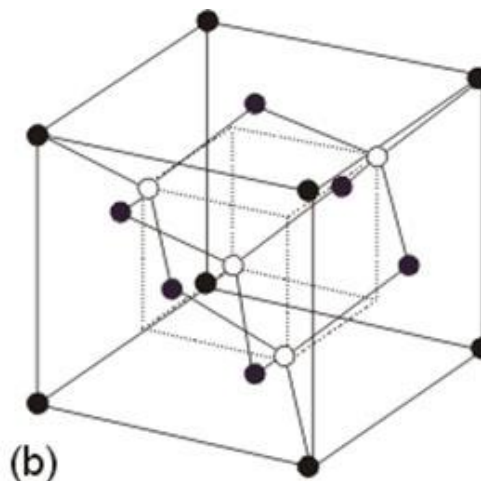
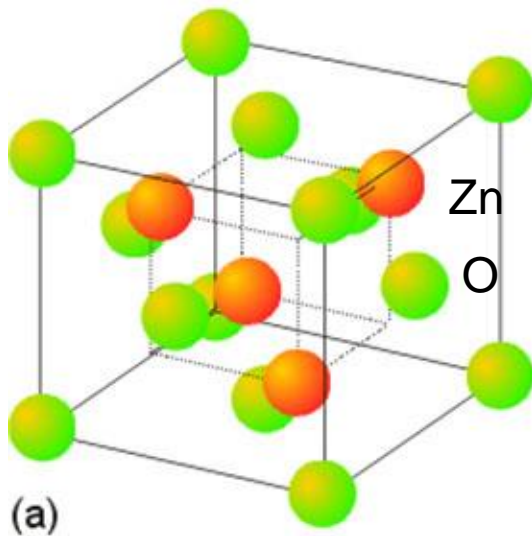
(*) Struttura “antifluorite” Fluorite CaF_2 è identica con scambio tra cationi e anioni



Determinazione della Formula Chimica

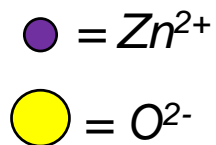
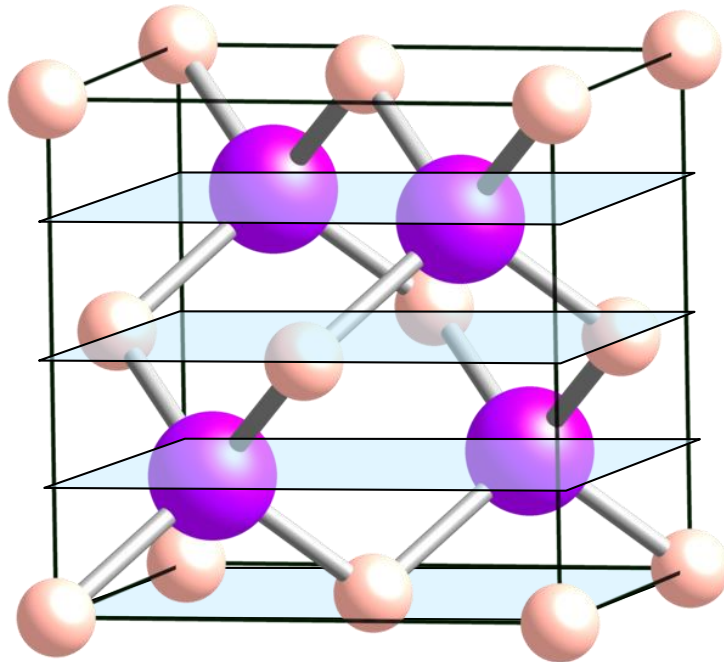


Ca ; $N. \text{ coord.} = 8$
 F ; $N. \text{ coord.} = 4$

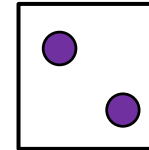


Zn:
sfere arancio in (a) e
sfere bianche in (b)
con $N. \text{ coord.} = 4$.

Notazione s Sequenza di Strati

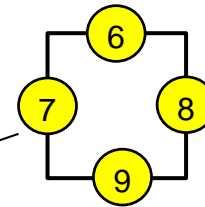


Piano
a $z = 1/4$



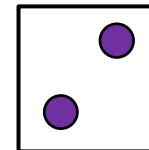
$$z = 3/4$$

Piano
a $z = 1/2$



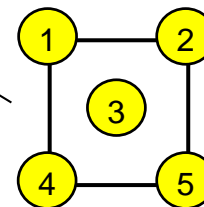
$$z = 1/2$$

Piano
a $z = 1/4$



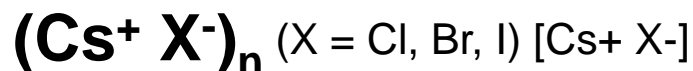
$$z = 1/4$$

Piano
Basale
a $z = 0$



$$z = 0$$

Solidi Ionici (CsX)



$$r(\text{Cs}^+) = 1.88 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Cl}^-) = 1.67 \text{ \AA}$$

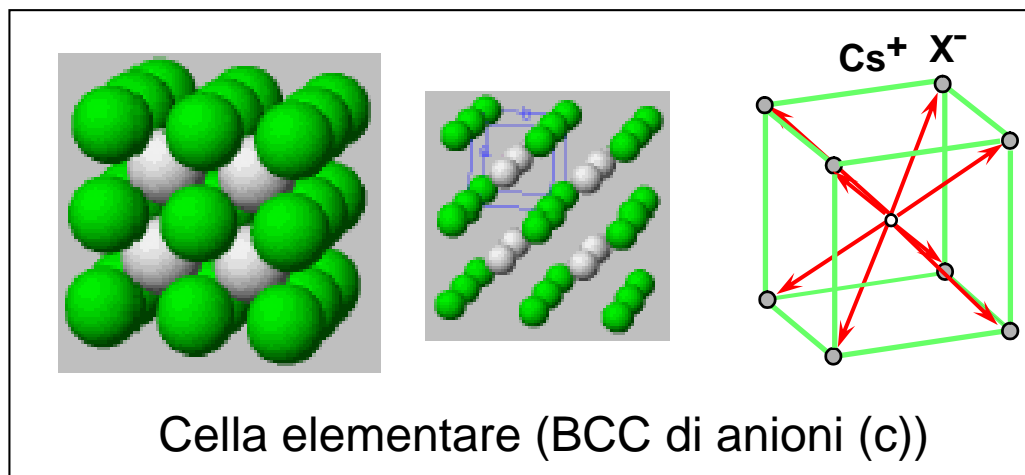
$$r_d / r_l = 1.11$$

Struttura	N.C.	r_d / r_l min.	Geometria	Reticolo
CsCl	8	0.732	cubica	BCC
NaCl	6	0.414	ottaedrica	FCC
ZnS	4	0.225	tetragonale	FCC

Reticolo cubico semplice di anioni.

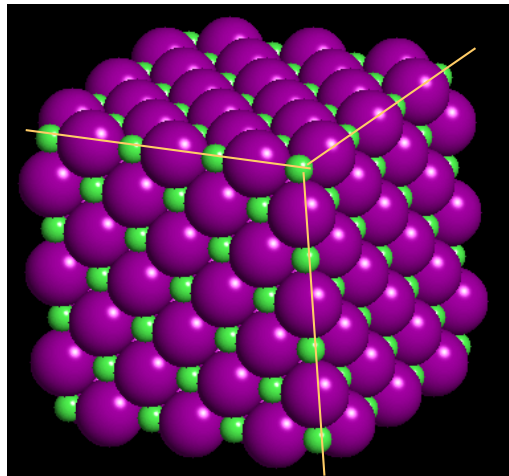
Il cesio occupa il centro del cubo.

$$r^+ / r^- = 1.88 / 1.70 = 1.11 > 0.73$$





Solidi Ionici (NaCl)



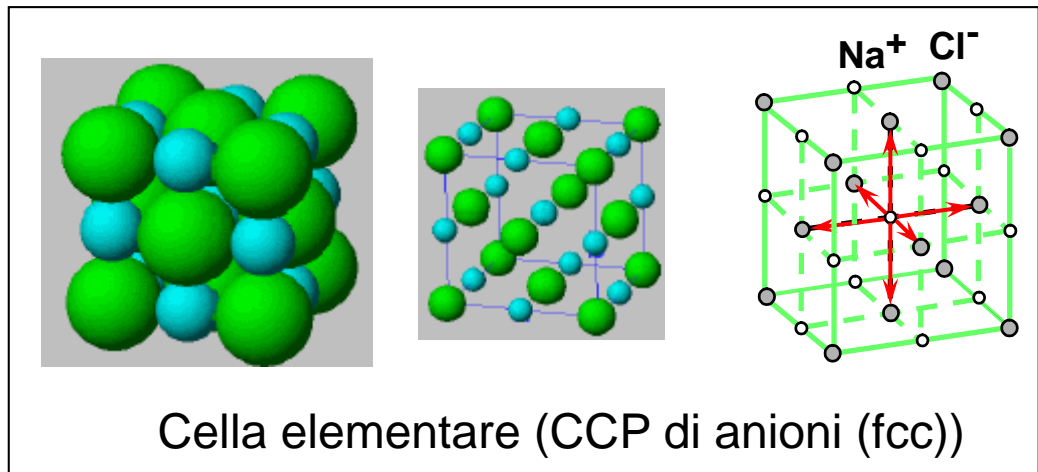
Formula
 Sistema Cristallino
 Tipo di Reticolo
 Gruppo Spaziale
 Parametri di Cella
 Posizioni Atomiche
 Densità
 Punto di Fusione
 Composti iso-strutturali

NaCl
 Cubico
 Facce-Centrate *halite*
 Fm3m, No. 225
 $a = 5.6402 \text{ \AA}$, $Z = 4$
 Cl: 0, 0, 0 Na: 0.5, 0.5, 0.5
 2.17
 804 °C
 MgO, TiO, TiC, LaN, NaI
 KCl, RbF, AgCl, SrS

Impaccamento di ioni
 Na^+ e Cl^- in $\text{NaCl}_{(s)}$.

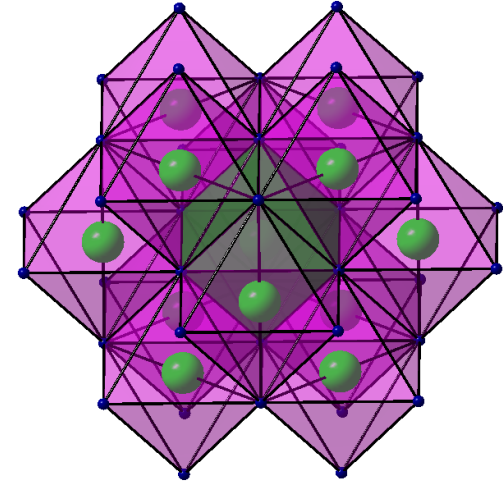
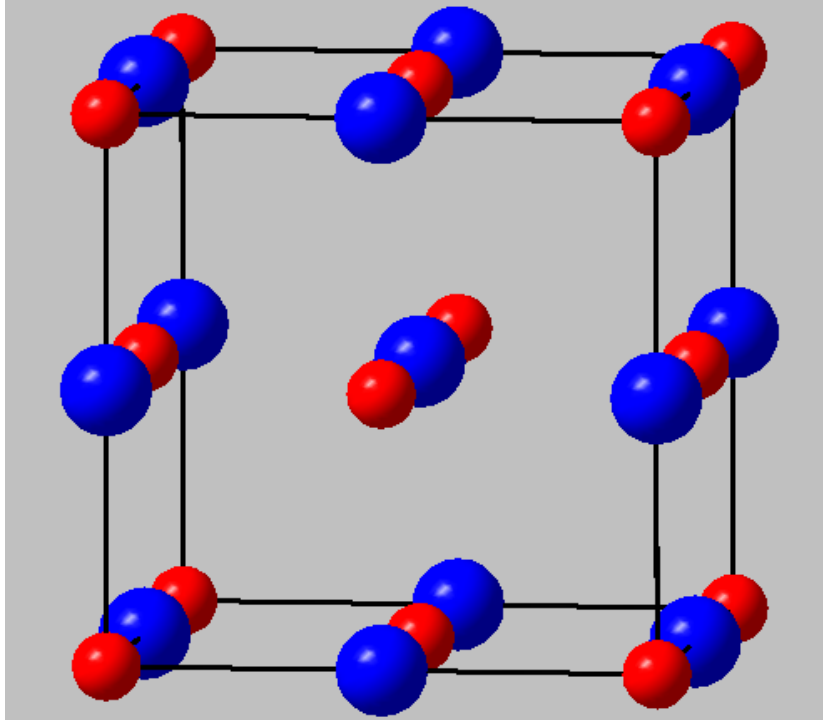
**Reticolo cristallino
 cubico a facce centrate
 (N.C. Na^+ e $\text{Cl}^- = 6$)**

$$r^+ / r^- = 1.12/1.70 = 0.66$$





Reticolo tipo NaCl



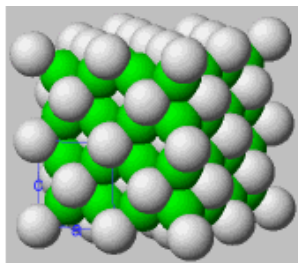
Caratteristiche Strutturali:

- tutte le cavità ottaedriche del reticolo CCP riempite, tipo = antitipo
- Il sodio Na è coordinato con 6 Cl, Cl è coordinato con 6 Na
- Un ottaedro NaCl_6 è coordinato con 12 ottaedri NaCl_6 -
- La connessione degli ottaedri avviene tramite vertici in comune.

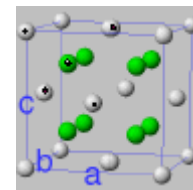
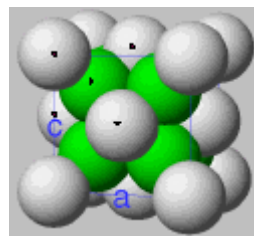


Solidi Ionici (CaF_2 e ZnS)

CaF_2
 $[\text{Ca}^{2+} 2\text{F}^-]$
Fluorite

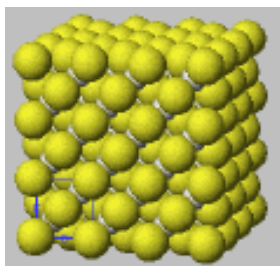


Reticolo CCP di cationi Ca^{2+} (FCC).
Il fluoro occupa il buchi T_d (8).
 $r^+/r^- = 1.14 / 1.19 = 0.958 > 0.73$

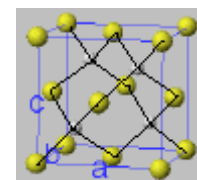
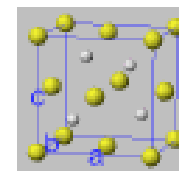
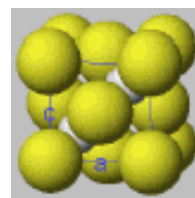


Cella elementare FCC di cationi.
Simile a SiO_2 .
Tutti i buchi tetraedrici occupati

ZnS
 $[\text{Zn}^{2+} \text{S}^{2-}]$
Zn Blenda



Reticolo cubico CCP di anioni (FCC).
Lo zinco in buchi tetraedrici T_d .
 $r^+/r^- = 0.64 / 1.84 = 0.35 < 0.414$



Cella elementare FCC di anioni.
Struttura tipica di ossidi e solfuri.
Solo $\frac{1}{2}$ buchi tetraedrici occupati



(3) La presenza di vertici condivisi, e particolarmente facce condivise diminuisce la stabilità di una struttura. Ciò è in particolare vero per cationi con alta valenza e basso CN.

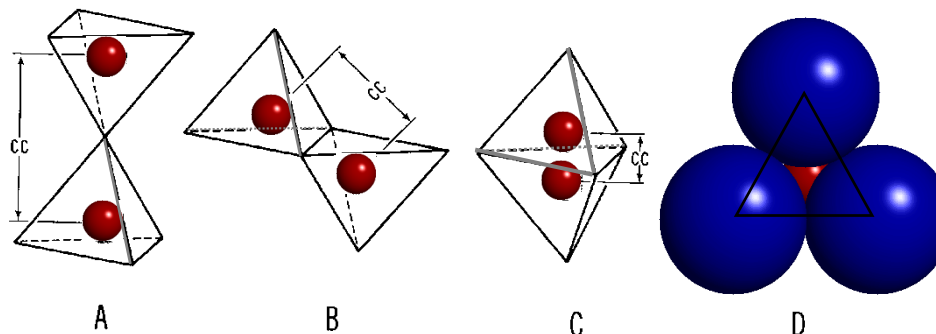
(4) In un cristallo contenente differenti cationi quelli con alta valenza e basso CN non tendono a condividere tra loro elementi di poliedro.

(5) Il numero di intorni di coordinazione chimicamente differenti per un certo ione in un cristallo tende ad essere basso.



3^a Regola

La presenza di vertici condivisi, e particolarmente facce condivise diminuisce la stabilità di una struttura. Ciò è in particolare vero per cationi con alta valenza e basso CN.



4^a Regola

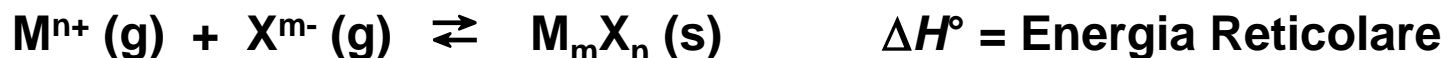
In un cristallo con cationi differenti, quelli di valenza superiore e basso CN non tendono a condividere elementi poliedrici (es. Si^{4+})

4^a Regola

Il numero di intorni di coordinazione chimicamente differenti per un certo ione in un cristallo tende ad essere basso.

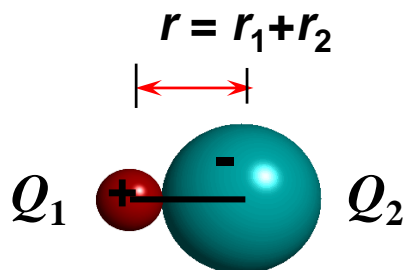


L'energia rilasciata nella formazione di un cristallo ionico a partire dai rispettivi ioni in fase gassosa è detta Energia Reticolare:



L'associazione è causata dall'interazione coulombiana tra cariche di segno opposto:

Due ioni di segno opposto a distanza r si attraggono, mentre due ioni di segno uguale si respingono per interazione coulombiana.



Legge di Coulomb

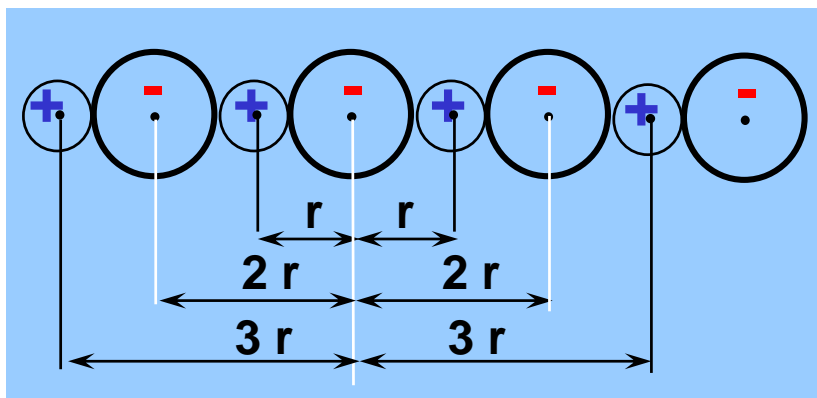
$$F = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

Energia di interazione

$$E = F \times r = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r}$$

Energia Reticolare e Costante di Madelung

In un cristallo ionico operano un numero elevato di attrazioni e repulsioni tra gli ioni del reticolo. L'energia totale del cristallo (**ENERGIA RETICOLARE**, U) si valuta sommando i contributi attrattivi (segno -) e repulsivi (segno +).



$$U = -2 \left(\frac{Q_1 \cdot Q_2}{r} \right) \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right)$$

attrazione $E = - |Q_1 \cdot Q_2| / r$
 repulsione $E = + |Q_1 \cdot Q_2| / 2r$
 attrazione $E = - |Q_1 \cdot Q_2| / 3r$ ecc. ecc.

$$U = M \left(\frac{Q_1 \cdot Q_2}{r} \right)$$

**M = Costante di MADELUNG
(limite della serie)**

- Proporzionale alle cariche ioniche
- Inversamente proporzionale alla distanza (raggi ionici)
- Proporzionale alla costante di Madelung (dipendente dal tipo di reticolo)



Legami in Strutture Ioniche

L'interazione coulombiana in un solido ionico ha perciò l'espressione generale:

$$V_{AB} = -M \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} N$$

**Potenziale
Coulombiano di
una coppia ionica**

V_{AB} : potenziale coulombiano (potenziale elettrostatico)

M : costante di Madelung (dipende dal tipo di struttura)

z : numero di cariche , e : carica elementare = 1.602×10^{-19} C

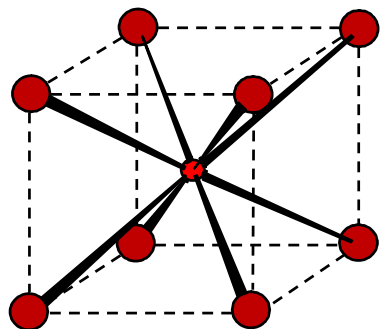
ϵ_0 : costante dielettrica (permettività nel vuoto) = 8.85×10^{-12} C²·N⁻¹·m⁻²)

r_{AB} : distanza più corta tra catione e anione

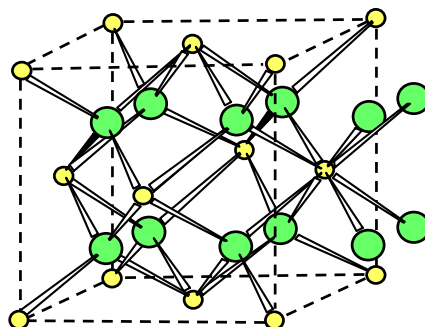
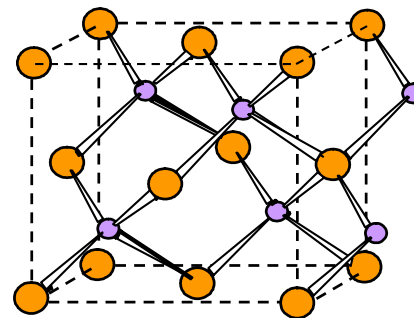
N : Numero di Avogadro = 6.023×10^{23} mol⁻¹

Reticoli e Costante di Madelung

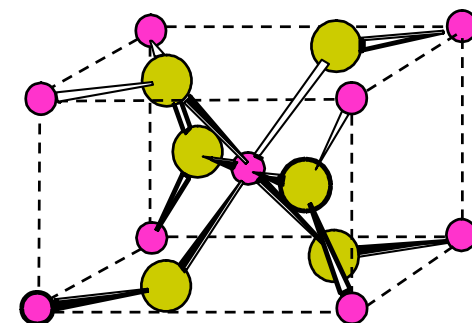
Struttura	M	Stechiometria	Forma crist.	Numero coordinazione		U ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
				Catione	Anione	
CsCl	1.763	AB	BC-Cubico	8	8	659
NaCl	1.747	AB	FC-Cubico	6	6	786
ZnS	1.641	AB	Esagonale	4	4	2780
CaF ₂	2.519	AB ₂	Cubico	8	4	2630
TiO ₂	2.408	AB ₂	Tetragonale	6	4	12150



CsCl

CaF₂ (Fluorite)

ZnS (Blenda)

TiO₂ (Rutilo)



5^a Regola

Il numero dei diversi tipi di costituenti in un cristallo tende ad essere basso

Considerando un reticolo CCP di anioni, questa regola afferma che il numero di tipi di siti interstiziali che vengono riempiti in un reticolo regolare e periodico tende ad essere piccolo.

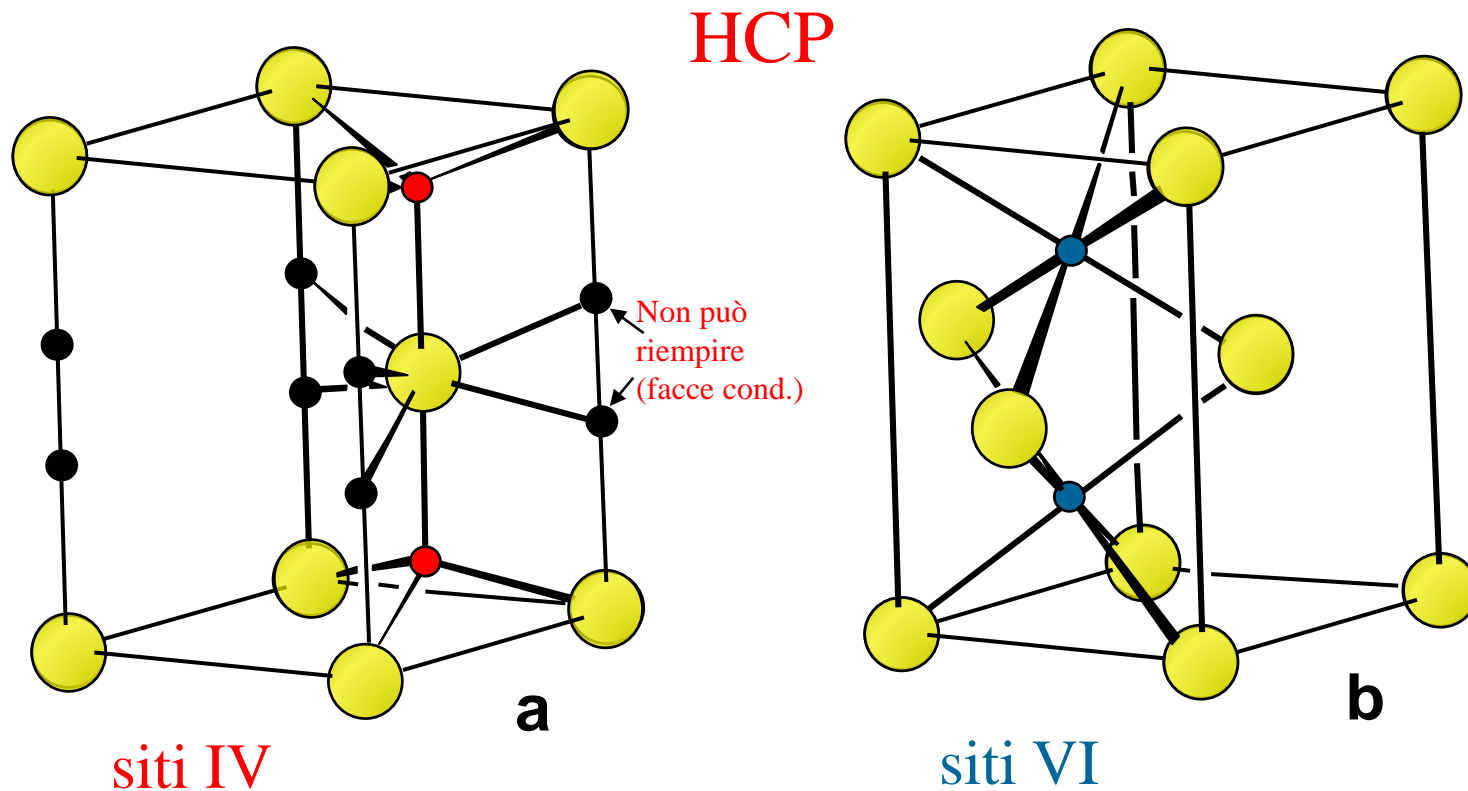
4 tipi comuni di siti cationici possibili in questo reticolo:

- XII (grossi cationi sostituiscono le posizioni degli anioni)
- VI VIII non è CP
- IV
- III (cationi piccoli e non comuni)



Regola di Pauling per HCP

I siti VI e IV nel reticolo HCP di anioni
(non tutti saranno occupati a seguito del bilancio di carica)

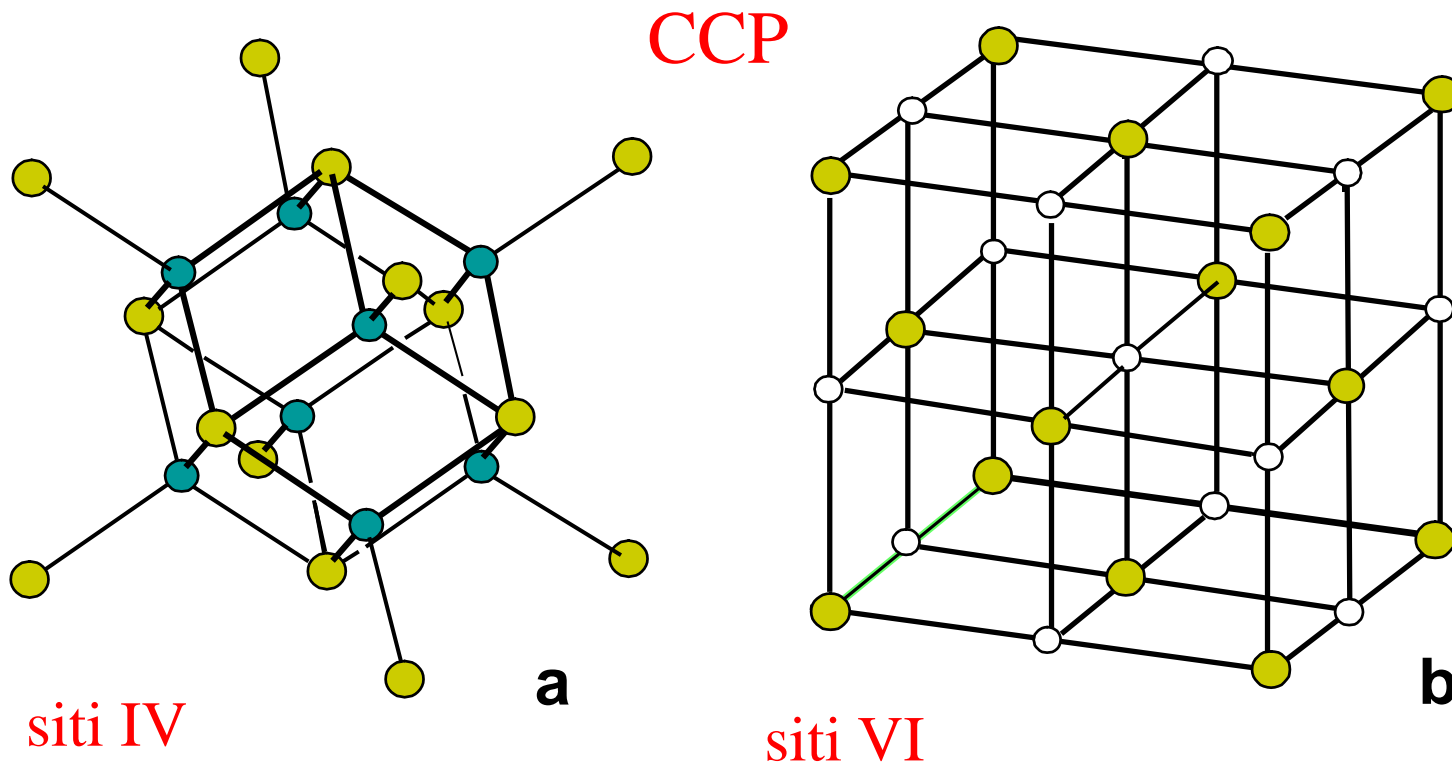




Regola di Pauling per CCP

Siti VI e IV nel reticolo CCP di anioni:

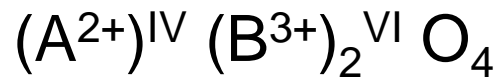
(non tutti saranno occupati a seguito del bilancio di carica)





Il Caso degli Spinelli

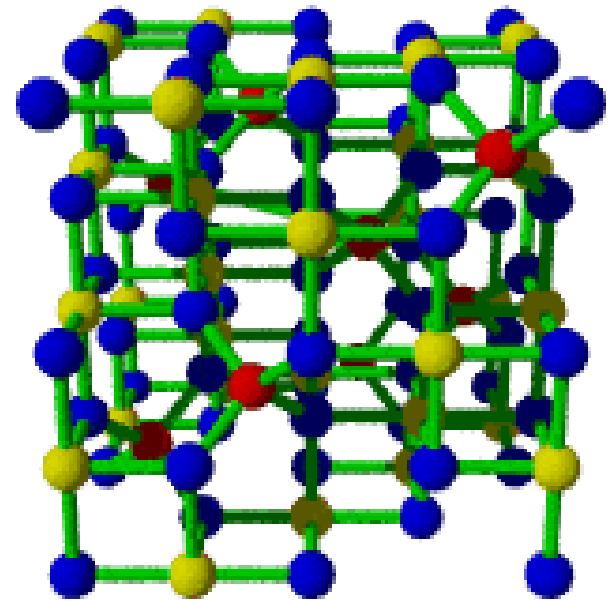
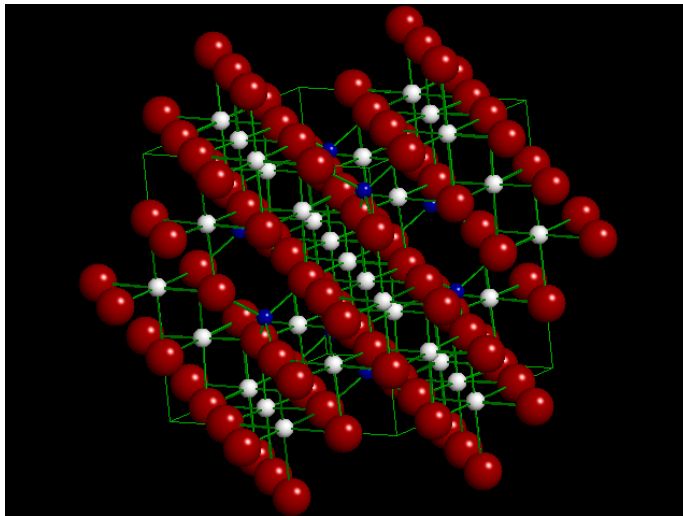
Gli spinelli sono ossidi complessi di uno o due metalli di valenza mista – presentano una stechiometria elementare del tipo



ma in realtà la cella elementare contiene otto di queste unità

Da notare:

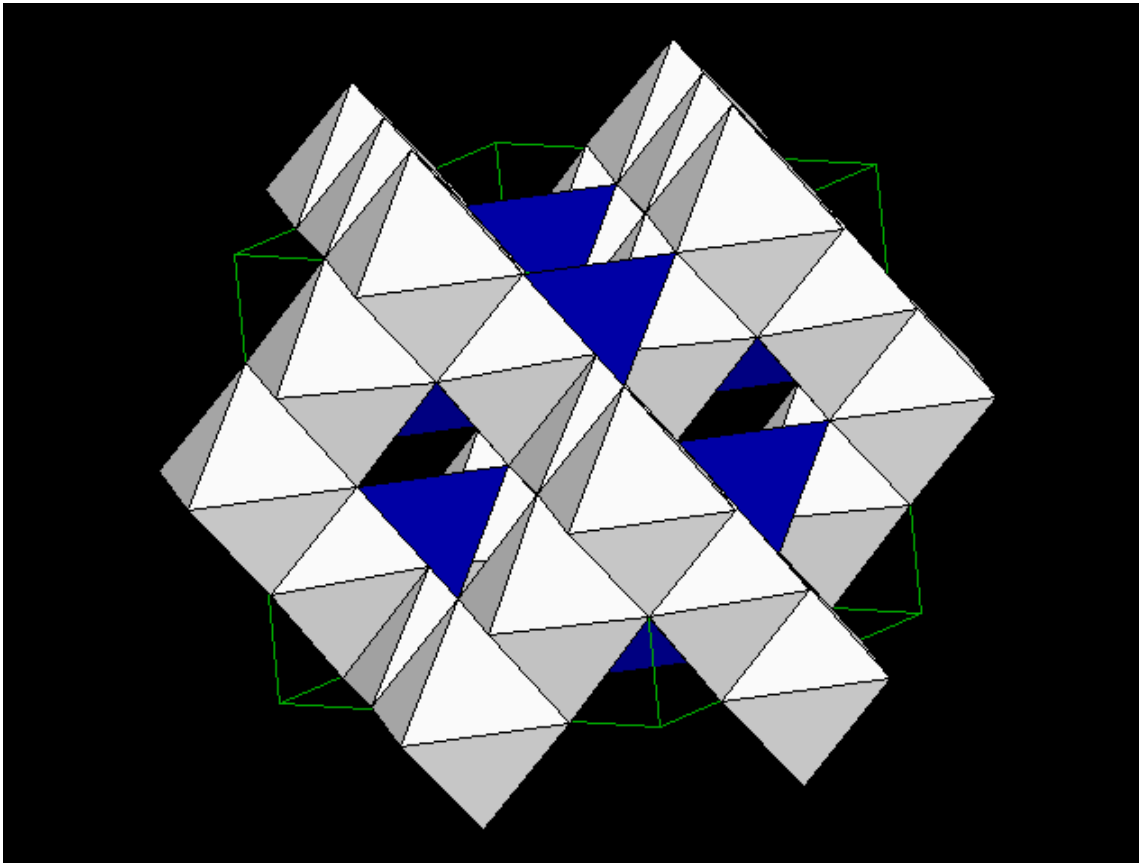
Strati CCP (abcabc) di anioni ossido
in bianco i siti VI; in blu i siti IV





Struttura degli Spinelli

La struttura degli spinelli $(A^{2+})^{IV} (B^{3+})_2^{VI} O_4$



Modello a Poliedri

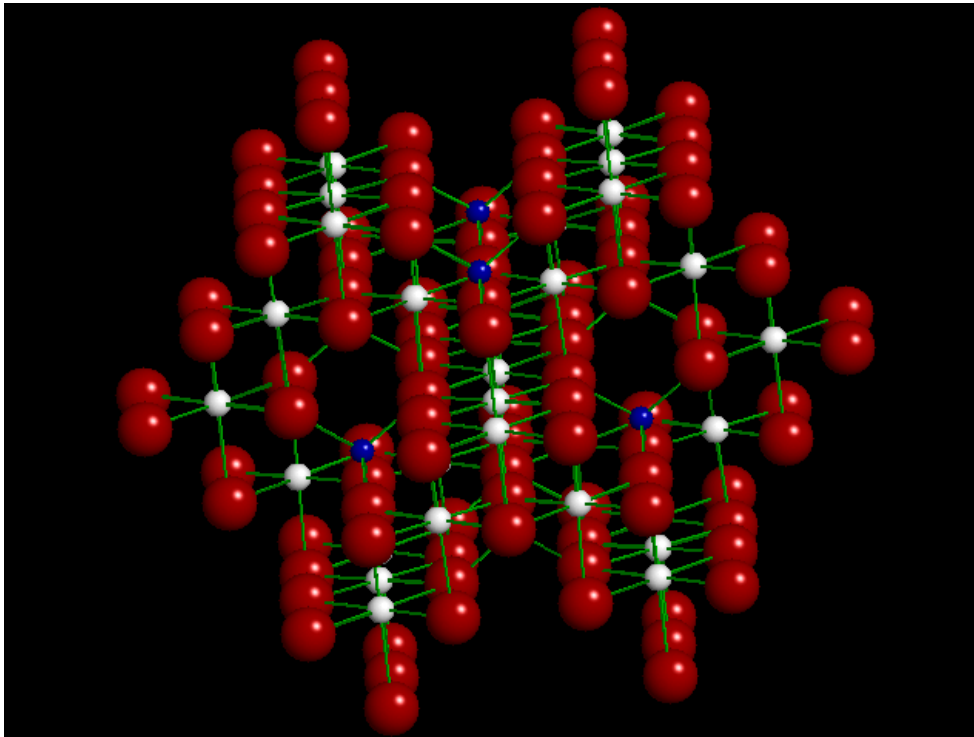
In grigio i siti VI

In blu i siti IV



Struttura degli Spinelli

La struttura degli spinelli $(A^{2+})^{IV} (B^{3+})_2^{VI} O_4$



Ruotando si vedono
le file di siti VI e IV

Non tutti sono
occupati

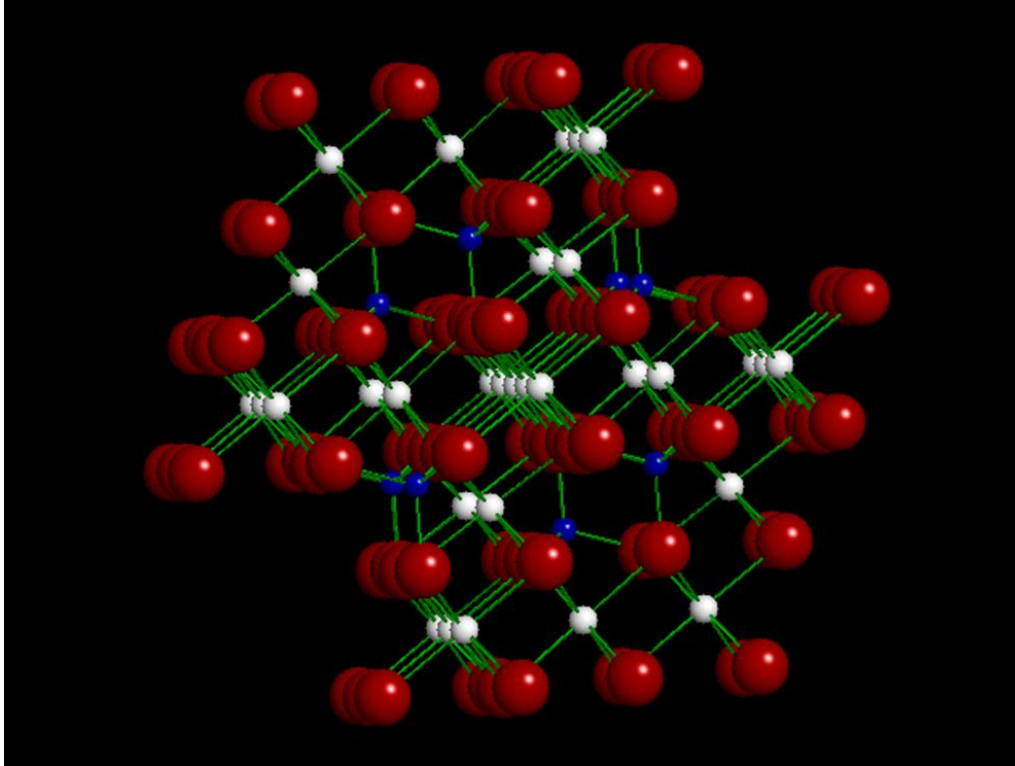
1/8 dei siti IV

1/2 dei siti VI



Struttura degli Spinelli

La struttura degli spinelli $(A^{2+})^{IV} (B^{3+})_2^{VI} O_4$

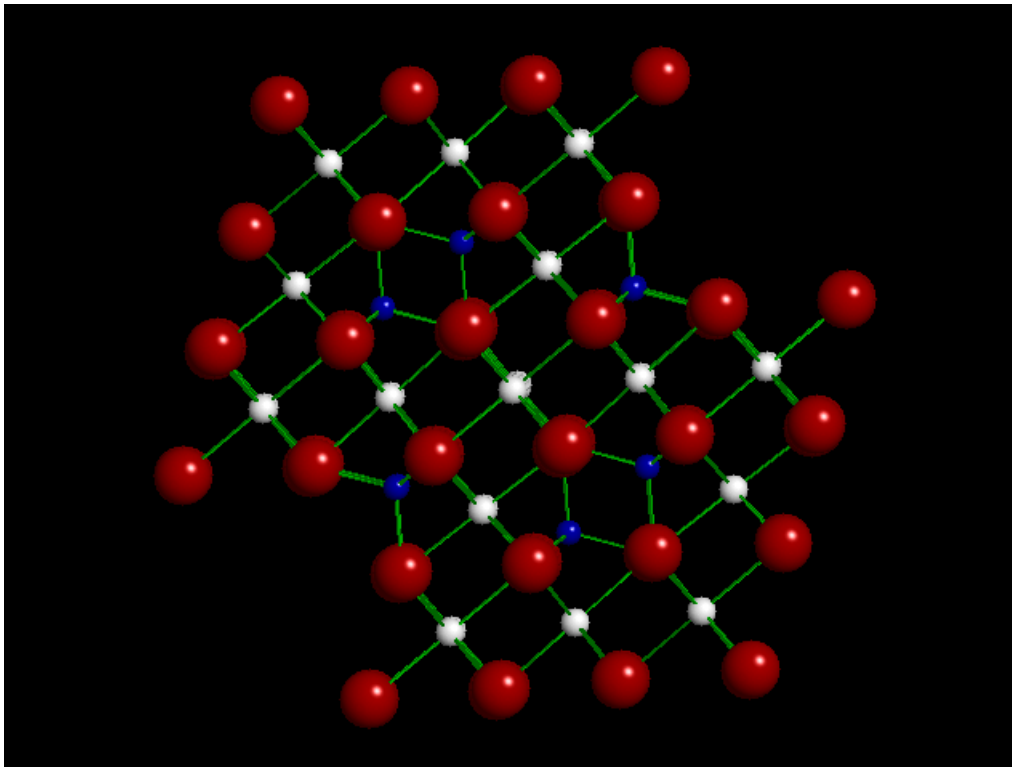


Ruotando ancora si visualizzano i cationi a CN VI e CN IV praticamente allineati



Struttura degli Spinelli

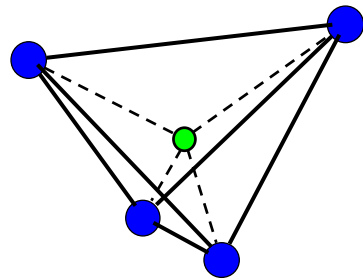
La struttura degli spinelli $(A^{2+})^{IV} (B^{3+})_2^{VI} O_4$



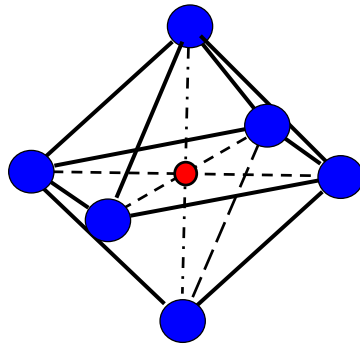
Questa disposizione si ottiene guardando lungo il piano (010). Si ha una eccellente **proiezione**, in quanto gli atomi si impaccano uno sull'altro. L'ordine diventa palese, ma si perde la tridimensionalità.



Cella Elementare degli Spinelli $[A_8B_{16}O_{32}]$

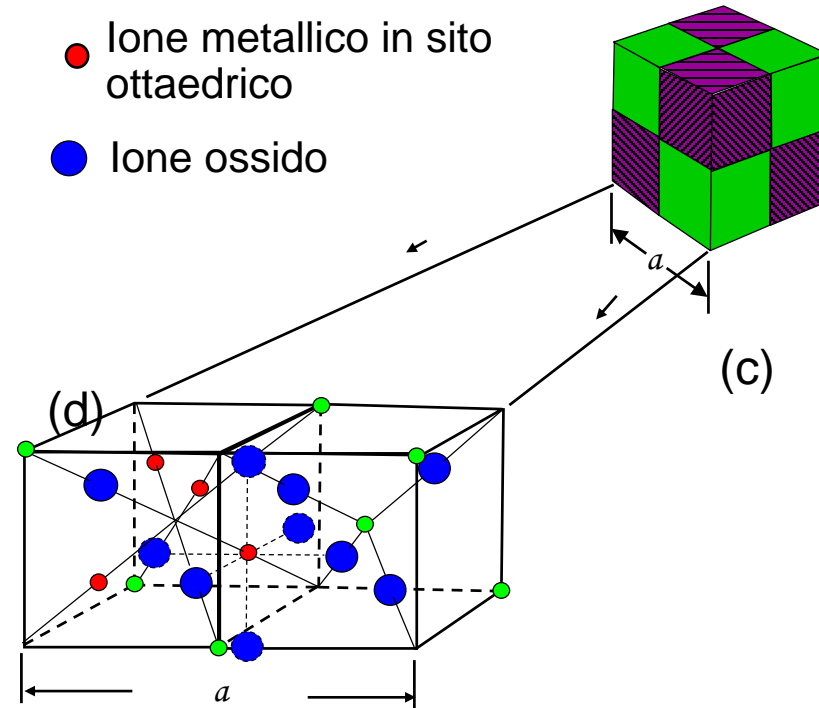


(a) Sito Tetraedrico A



(b) Sito Ottaedrico B

- Ione metallico in sito tetraedrico
- Ione metallico in sito ottaedrico
- Ione ossido



32 siti ottaedrici (1/1 occupati da B)
64 siti tetraedrici (1/8 occupati da A)

Tipi di Strutture Comuni in Solidi Ionici

Tipo reticolo	Simmetria	Stechiometria	Coordinazione	Esempi
salgemma	cubico , Fm3m	AB	(6,6)	alogenuri alcalini salvo CsCl, CsI; AgCl, MgO, CaO, FeO, O ₂ PtF ₆
sfalerite o zincoblenda	cubico , P4bar3m	AB	(4,4)	ZnS, ZnO, CuX molte strutture III-V come BN, BP, AlP, GaP, GaAs, InP, InAs; MS or MSe (M=Be, Cd, Hg, Zn, Mn, ...)
fluorite (antifluorite)	cubico , Fm3m	AB₂	(8,4)(4,8)	MF ₂ (M=Ca, Sr, Ba); MO ₂ (M=attinidi, lant.) M ₂ O, S, Se, (M=Li, Na, K)
wurtzite	esagonale , P6 ₃ mc	AB	(4,4)	ZnCh (Ch = gruppo 16), nitruri Gruppo 13 (salvo B) CdS, CdSe, MsS,



Tipi di Strutture Comuni in Solidi Ionici

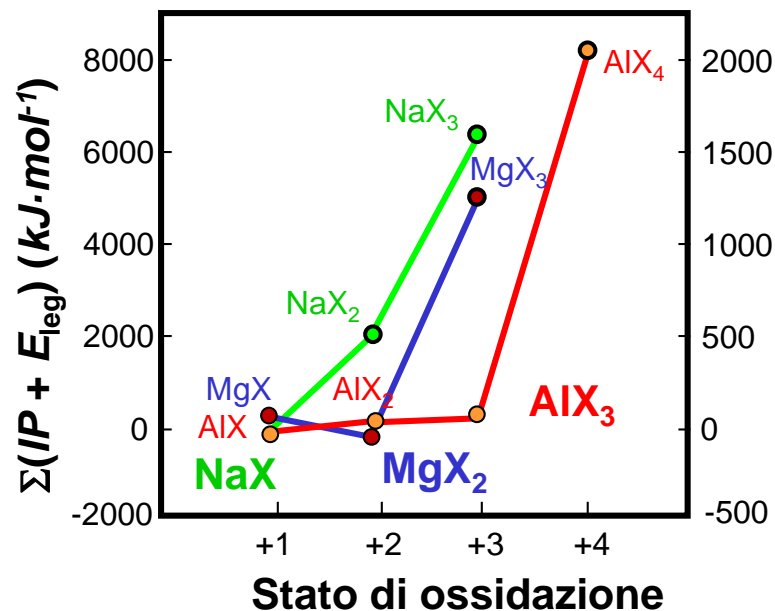
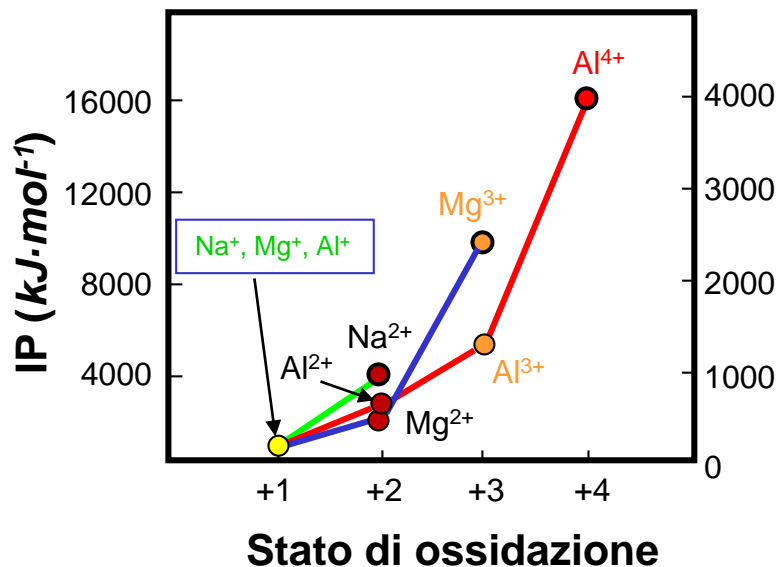
Tipo reticolo	Simmetria	Stechiometria	Coordinazione	Esempi
NiAs	esagonale , $P6_3mc$	AB	(6,6)	MX (M=TM, X=Sn,As, Sb,Bi,S,Se,Te)
rutilo	tetragonale , $P4_2mnm$	AB₂	(6,3)	MO ₂ (M=Ti,Cr,Ge,Ir,Mo, Sn,Pb,...) MF ₂ (M=Co, Fe,Mg,Mn, Ni,Pd...) Cdl ₂
brucite	esagonale , $P6_3barmc1$	AB₂	(6,3)	Mg(OH) ₂
CsCl	cubico , $Pm3m$	AB	(8,8)	CsX (X=Cl,Br,I), NH ₄ Cl,Br TIX (X=Cl,Br,I), CuZn, CuPd, AuZn, LiHg
ReO ₃	cubico , $Fm3m$	AB₃	(6,2)	
perovskite	cubico , $Fm3m$	ABX₃	(12,6,2)	CaTiO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (pseudo perosvskite)

Raggi Ionici di Alcuni Ioni Monoatomici

Catione	Raggio (Å)		Anione	Raggio (Å)																			
Li ⁺	0.90	<table border="1"> <tr><td>Li</td><td></td></tr> <tr><td>Na</td><td>Mg</td></tr> <tr><td>K</td><td>Ca</td></tr> <tr><td>Rb</td><td>Sr</td></tr> <tr><td>Cs</td><td>Ba</td></tr> </table>	Li		Na	Mg	K	Ca	Rb	Sr	Cs	Ba	F ⁻	1.19	<table border="1"> <tr><td>O</td><td>F</td></tr> <tr><td>S</td><td>Cl</td></tr> <tr><td>Se</td><td>Br</td></tr> <tr><td></td><td>I</td></tr> </table>	O	F	S	Cl	Se	Br		I
Li																							
Na	Mg																						
K	Ca																						
Rb	Sr																						
Cs	Ba																						
O	F																						
S	Cl																						
Se	Br																						
	I																						
Na ⁺	1.16	Cl ⁻	1.67																				
K ⁺	1.52	Br ⁻	1.82																				
Rb ⁺	1.66	I ⁻	2.06																				
Cs ⁺	1.88	O ²⁻	1.24																				
Mg ⁺⁺	0.86	S ²⁻	1.70																				
Ca ⁺⁺	1.14	<p>Ioni circa della stessa dimensione originano fenomeni di sostituzione isomorfa: stessa struttura ma si ha spostamento di un catione o anione con un altro. Si possono formare composti misti.</p>																					
Sr ⁺⁺	1.32																						
Ba ⁺⁺	1.49																						
Zn ⁺⁺	0.74																						
Al ⁺⁺⁺	0.50																						

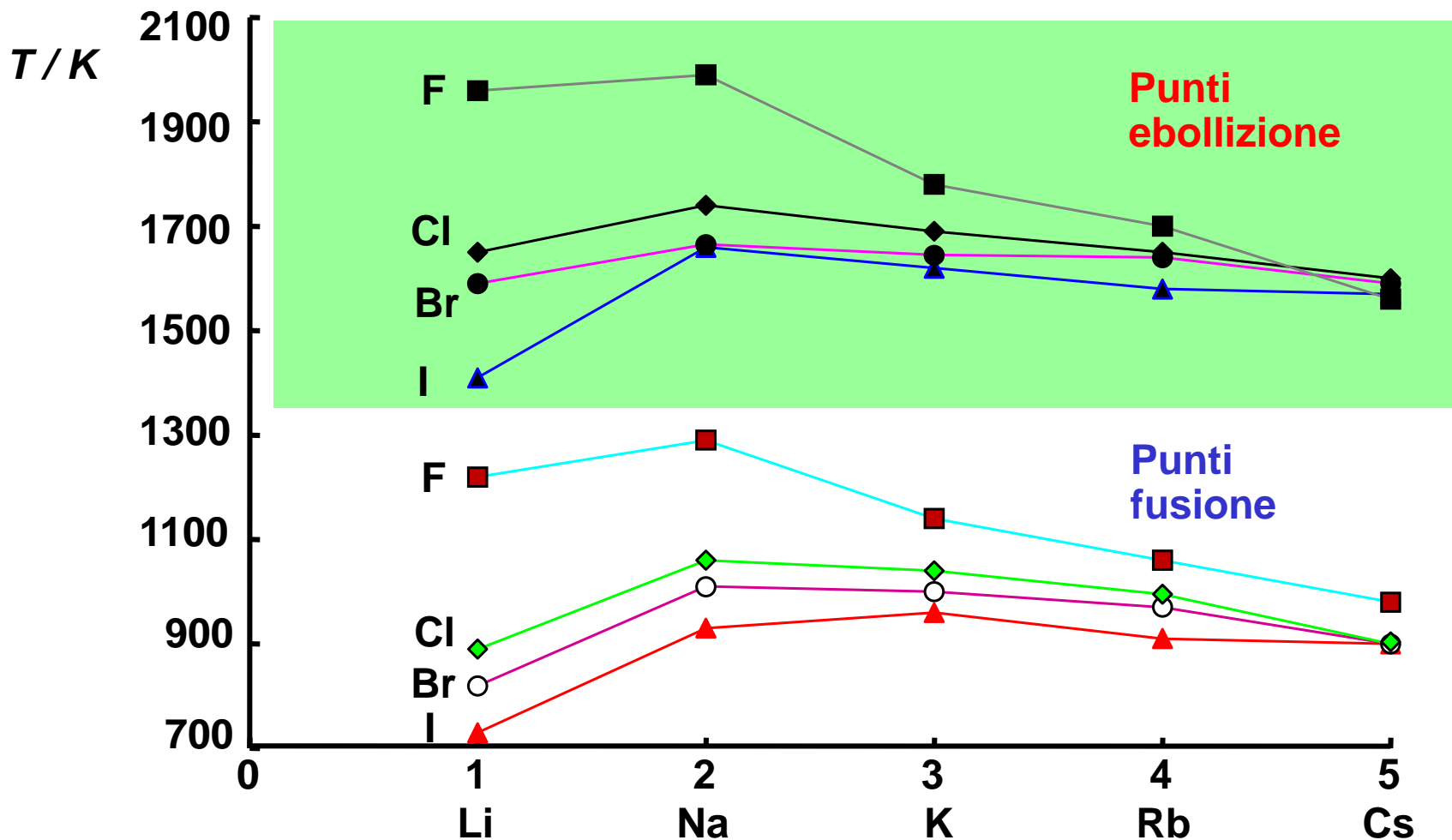


Energie dei Cationi Liberi e dei Composti Ionici in Funzione dello Stato di Ossidazione



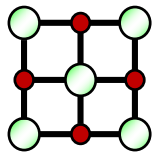


Alogenuri dei Metalli Alcalini

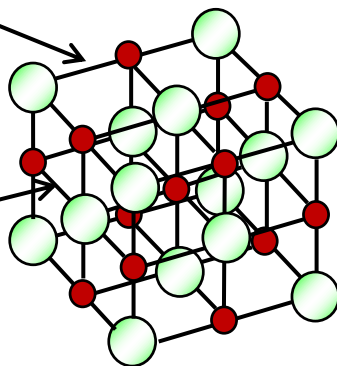
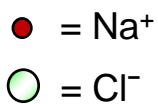
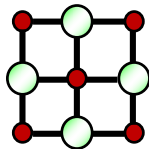


Relazione tra Reticoli di Solidi Ionici

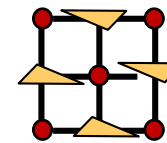
Visione dall'alto del I° strato



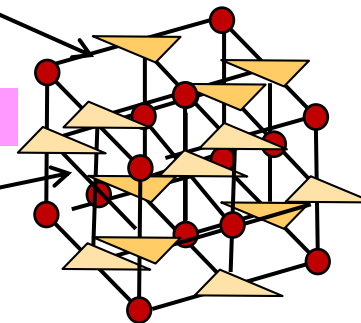
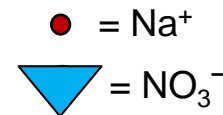
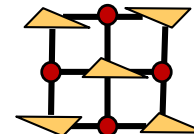
Visione dall'alto del II° strato



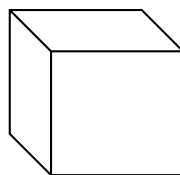
Cella NaCl



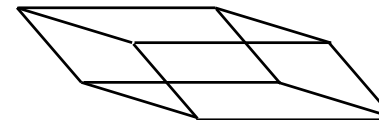
Visione dall'alto del II° strato



Cella NaNO₃



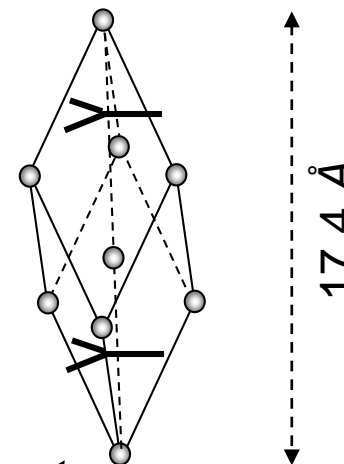
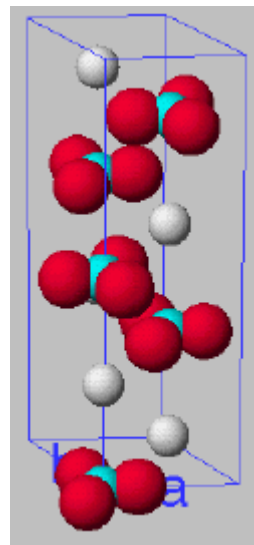
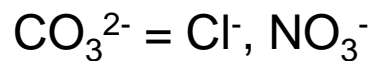
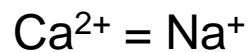
Celle elementari





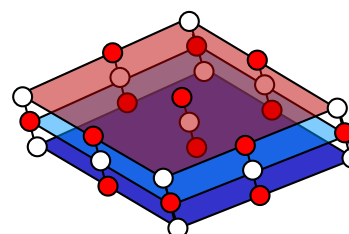
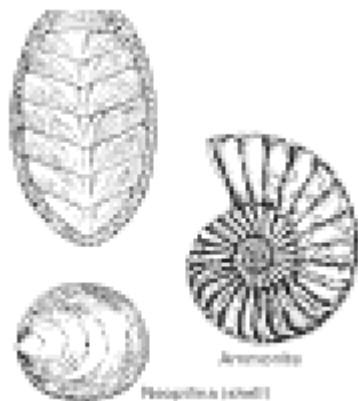
Carbonato di Calcio (CaCO_3 Calcite)

Struttura correlata a NaCl
e isomorfa a NaNO_3



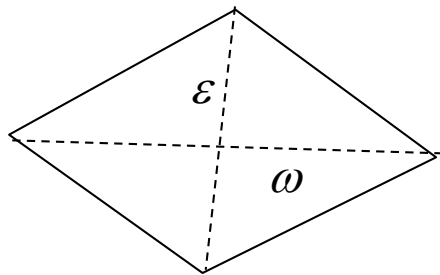
Cella elementare molto
acuta romboedrica

Forme ordinate di CaCO_3 in
scheletri di organismi viventi

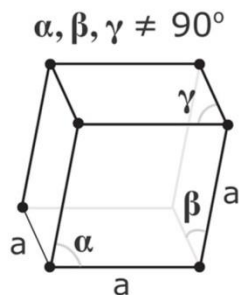


Cella non elementare
ottusa romboedrica
basale ricca in atomi
(piani di sfaldatura)

Proprietà Ottiche della Calcite: Birifrangenza



Sezione // a z

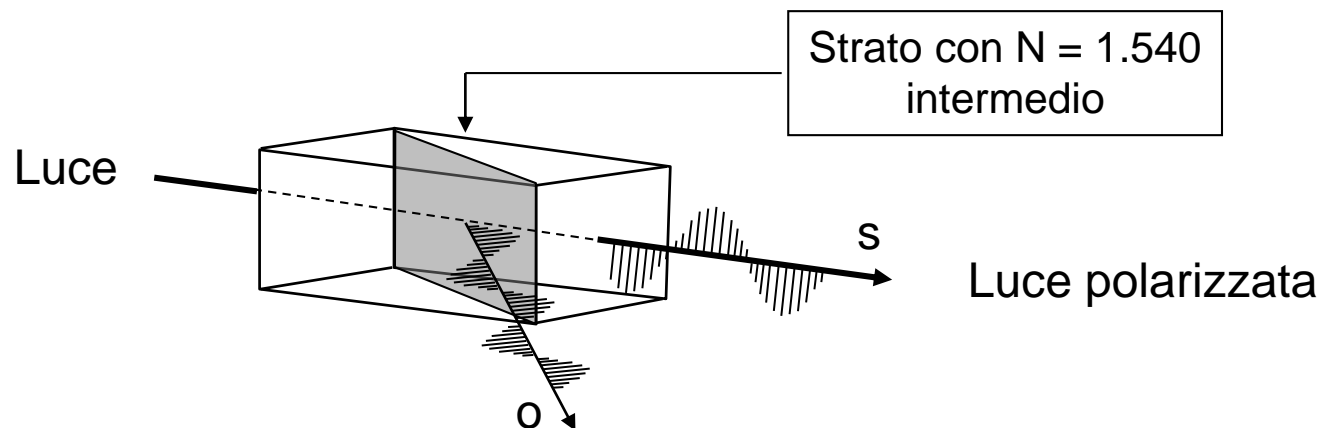
$$\left\{ \begin{array}{l} \omega = 1.659 \\ \varepsilon = 1.487 \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{Sistema trigonale uniassico} \\ \text{negativo ad alta birifrangenza} \\ (\omega - \varepsilon = 0.172) \end{array}$$


Si vedono due immagini. La luce è rifratta in due diversi modi nel passare attraverso il cristallo.

© Copyright, 2012, University of Waikato. All rights reserved.

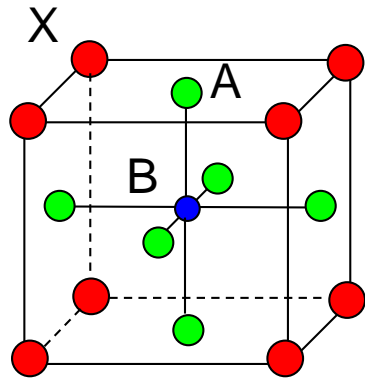


isotropico





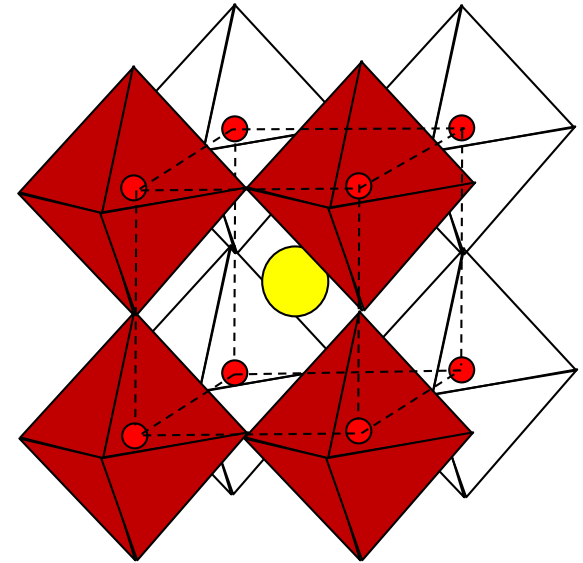
Struttura della Perovskite



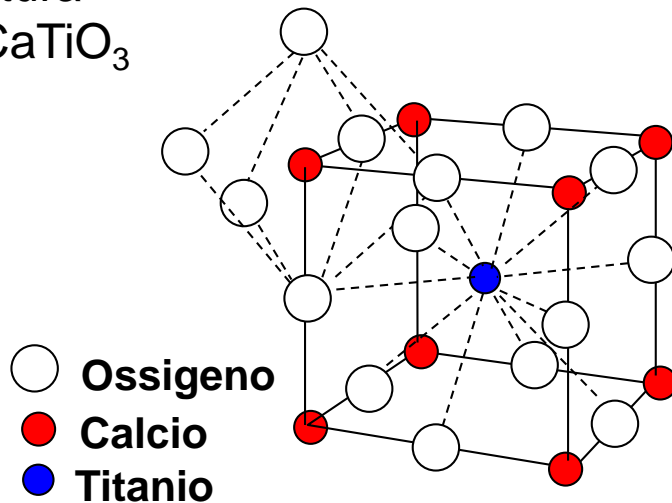
A = catione grande

B = catione piccolo

X = anione

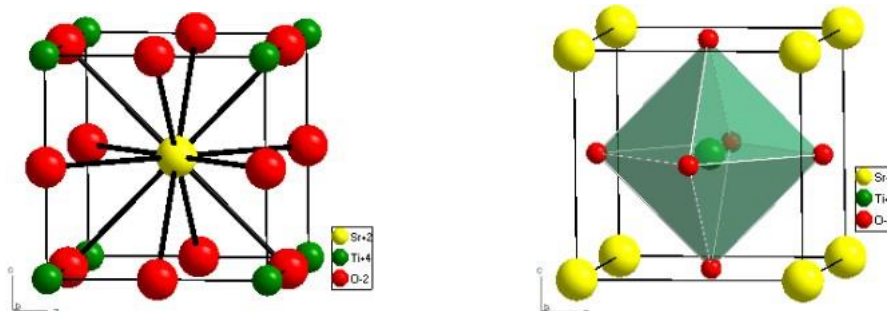


Struttura
del CaTiO_3



Il minerale CaTiO_3 fu scoperto negli Urali (Russia) nel 1839 e prende il nome dal geologo Russo L.A. Perovski (1792-1856).

Elementi Trovati in Strutture Perovskitiche



ABO_3 - due variabili composizionali, A e B

1	H	IIA											III B	IV B	V B	VI B	VII B	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	IIIA	IVA	V A	VI A	VII A	VIII	IX	X	IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es						

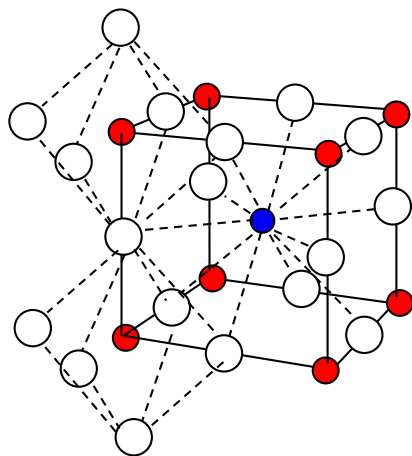
○ Atomo di sito A
◻ Atomo di sito B



Perovskite - un Materiale Inorganico Versatile

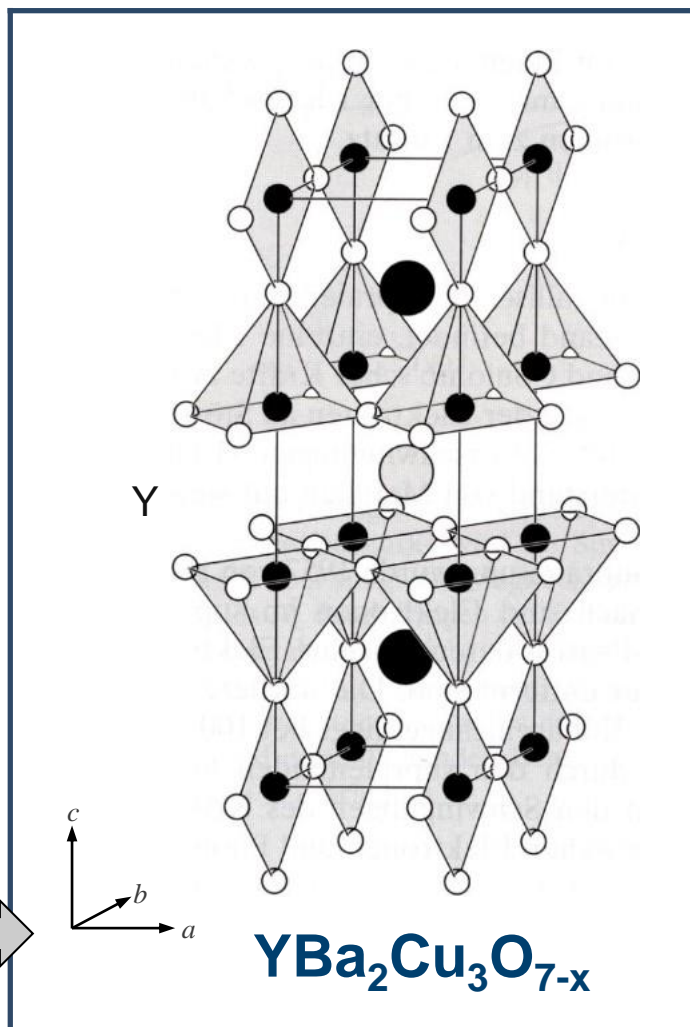
- CaTiO_3 - dielettrico
- BaTiO_3 – ferroelettrico ($T_c \sim 130^\circ\text{C}$) usato come condensatore ad ampia reattanza
- $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – mitigatore ferroelettrico
- $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ – piezoelettrico, usato per sensori, condensatori, attuatori e chip RAM ferroelettrici
- $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ - semiconduttore
- $(\text{Y}_{1/3}\text{Ba}_{2/3})\text{CuO}_{3-x}$ - superconduttore
- Na_xWO_3 – conduttore misto; elettrocromico
- SrCeO_3 - H – conduttore protonico
- ReCoO_{3-x} – conduttore misto
- $\text{Li}_{0.5-3x}\text{La}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ - conduttore di ioni litio
- La MnO_{3-x} – magneto-resistenza elevata

Superconduttori tipo Perovskite: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$



Perovskite
 CaTiO_3

Tripla cella unitaria



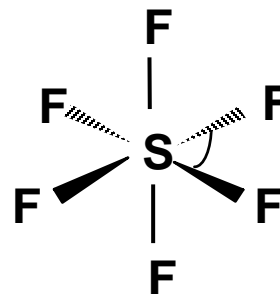
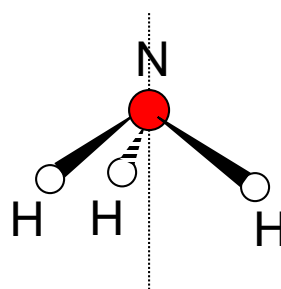
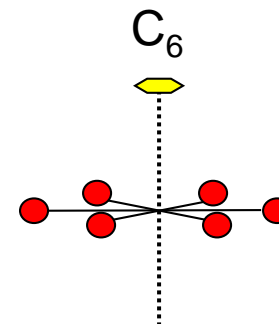
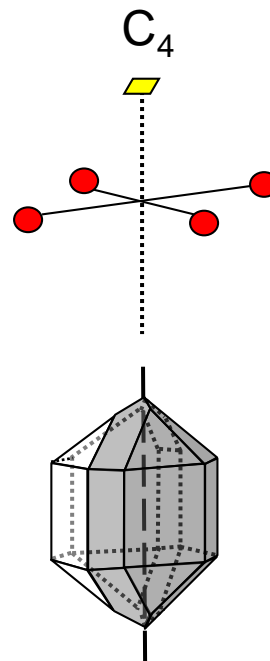
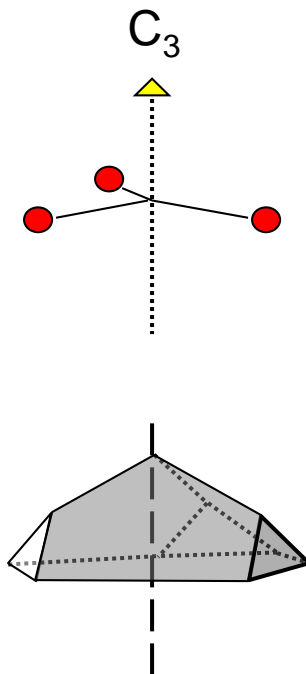
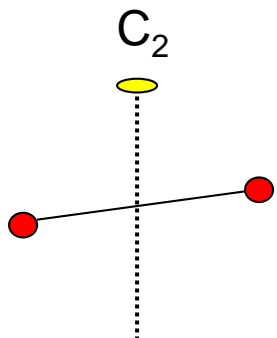
2 delle 6 O-posizioni
nella struttura non
sono occupate

Coordinazione all'atomo
Cu:
1/3 planare-quadrato
2/3 piramidale-quadrato

superconduttori sopra 77 K (punto di ebollizione di N_2)



Elementi di Simmetria nei Cristalli





Polimorfismo, Allotropia, Isomorfismo

Polimorfismo: capacità di una stessa sostanza di dare cristalli a struttura diversa stabili in ben determinati intervalli di T e P .

esempi: CaCO_3 - Calcite (romboedrica)/Aragonite (rombica)], ecc.. SiO_2 - Quarzo α -quarzo β -cristobalite,

Allotropia : polimorfismo di sostanze elementari

esempi: C - Diamante/Grafite, S_8 - monoclinico/rombico

(le trasformazioni di fase sono lente e a T basse si hanno fasi metastabili)

Isomorfismo : Analogia strutturale tra sostanze diverse. Il fenomeno avviene quando le particelle ai nodi reticolari (atomi, ioni, molecole) hanno forma e dimensioni simili.

esempi:

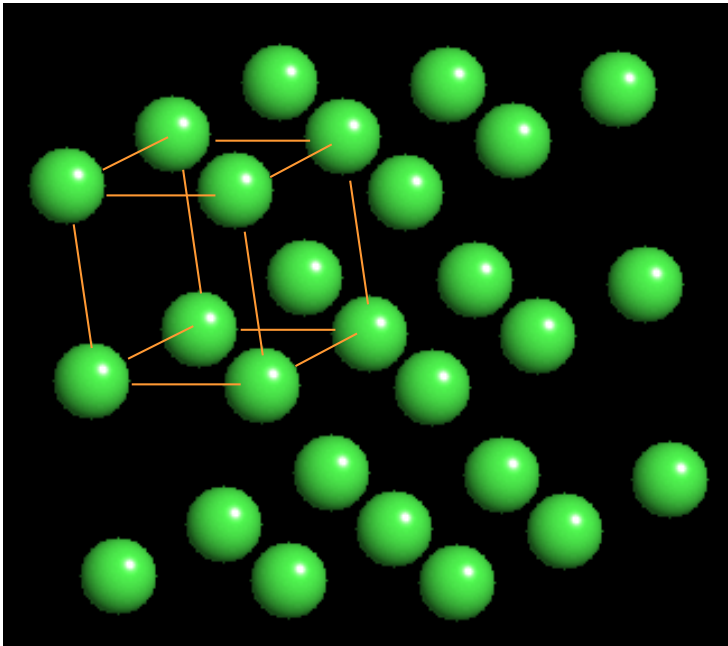
allumi $\text{M}^{\text{I}} \text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$;
 $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{3+}$]

spinelli $\text{M}^{\text{II}} (\text{M}^{\text{III}})_2\text{O}_4$: [$\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{3+}$]



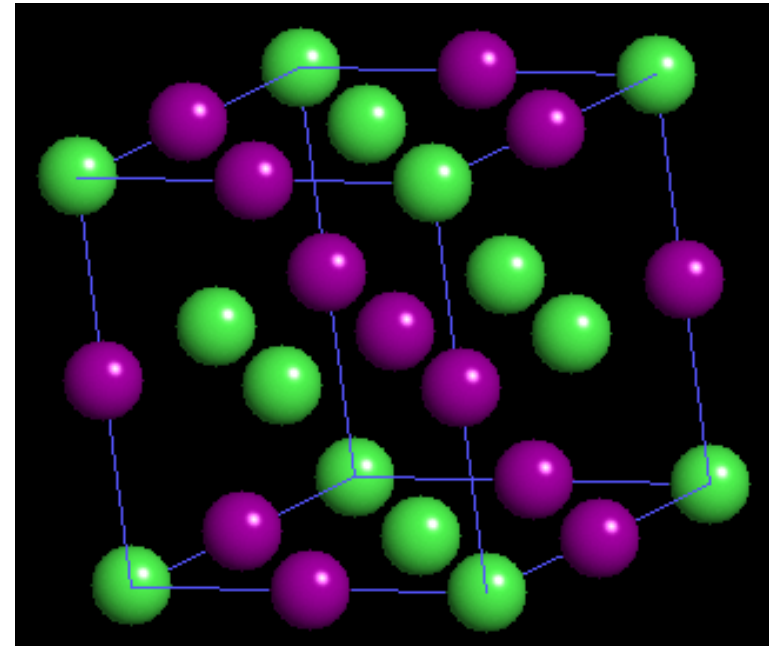
Atomi disordinati ed ordinati

1. Casuale



Ogni atomo è statisticamente identico (la probabilità di essere A è la stessa per ogni posizione) - T superiore

2. Ordine perfetto



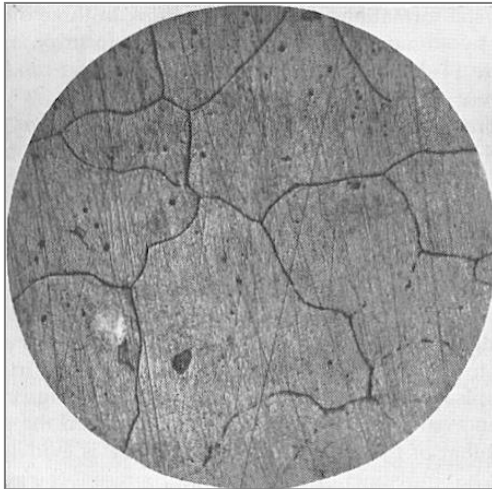
Alternando A e B - T si abbassa
Notare la cella unitaria più grande!



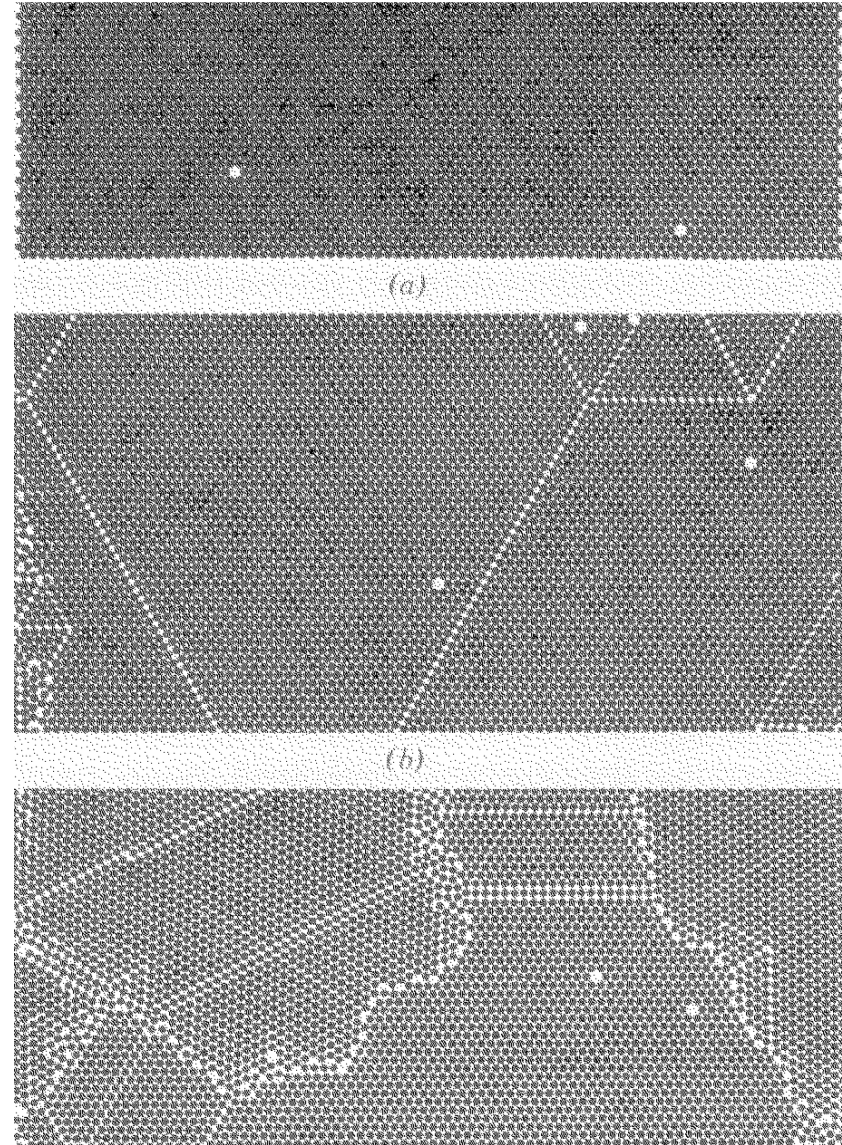
Difetti Cristallini

Sfere di acciaio:

- a) Reticolo impaccato regolare con 2 **difetti puntiformi**
- b) **Difetti puntiformi e linee**
- c) **Mosaico (o domini)** separati dai difetti di bordo

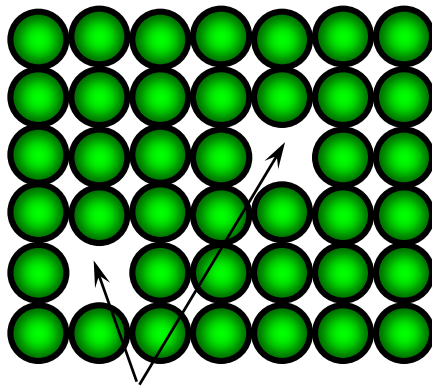


Bordi di grano in un metallo



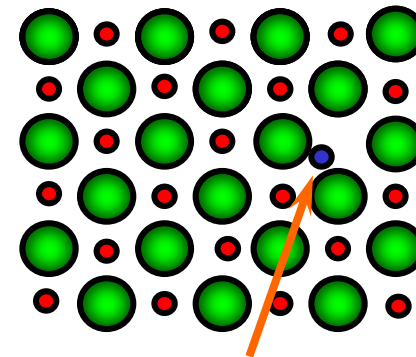
1) Difetti Reticolari Puntiformi

Difetti nei reticoli dei solidi si realizzano in corrispondenza ai nodi reticolari (difetti puntiformi), lungo linee (dislocazioni di riga) o lungo i piani (dislocazioni di piani). I difetti puntiformi sono relativamente comuni ed importanti.



a) Difetti reticolari di Schottky

Si producono **vacanza** nel reticolo. E' relativamente comune nei solidi ionici, dove la carenza di uno ione positivo è compensata con una vacanza di uno ione negativo. Questi difetti sono appaiati.



b) Difetti reticolari di Frenkel

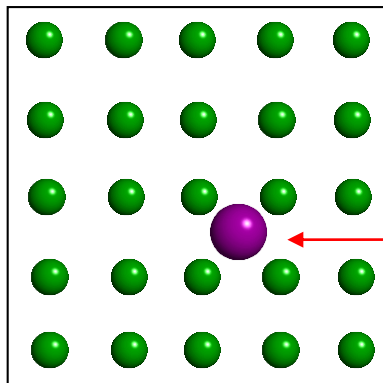
Si producono quando un atomo o ione sono **fuori dal nodo** reticolare o **occupa un buco** della struttura. Sono tipici di ioni piccoli e molto comuni in solidi ionici di anioni molto grossi (conduttori solidi)



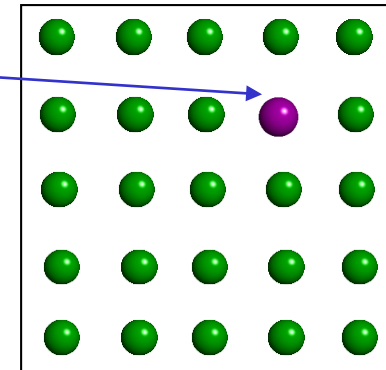
Difetti Reticolari Puntiformi

Impurezze

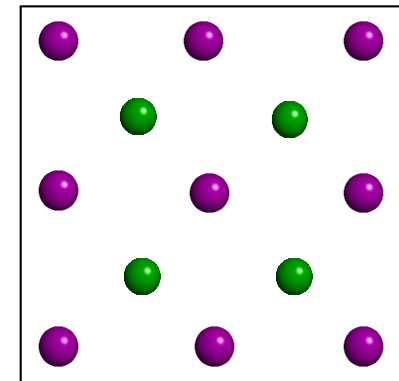
- Ioni estranei **sostituiscono** quelli normali (soluzione solida)
- Non sono considerati difetti:
 - Ioni estranei aggiunti (**interstiziali**)
 - Entrambi combinati



b. Difetto interstiziale (impurezza)



b. Difetto sostituziale (altro atomo)



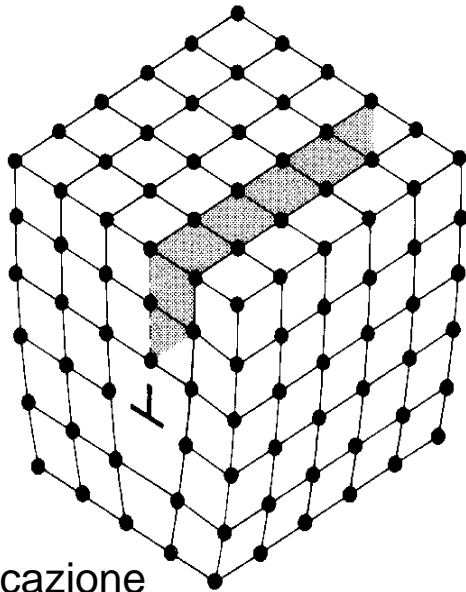
c. Composto intermetallico



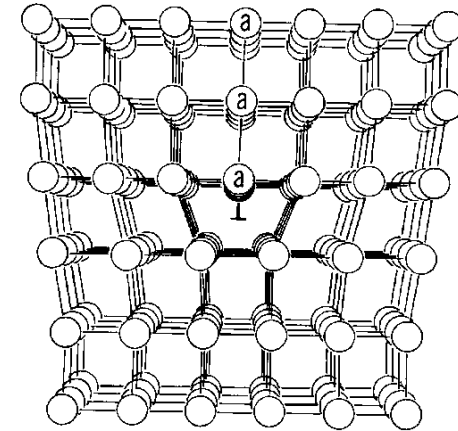
1) Difetti Reticolari di Linea

d) Dislocazione di taglio

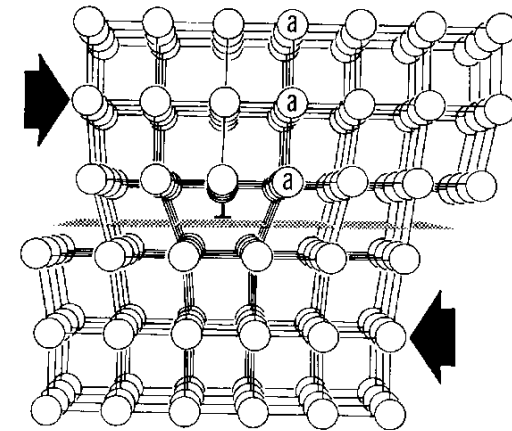
La migrazione aiuta la deformazione duttile



(d) Dislocazione di taglio



A



B



Difetti Reticolari di Linea (cnt.)

e) **Dislocazione a vite** (aiuta la crescita del cristallo)

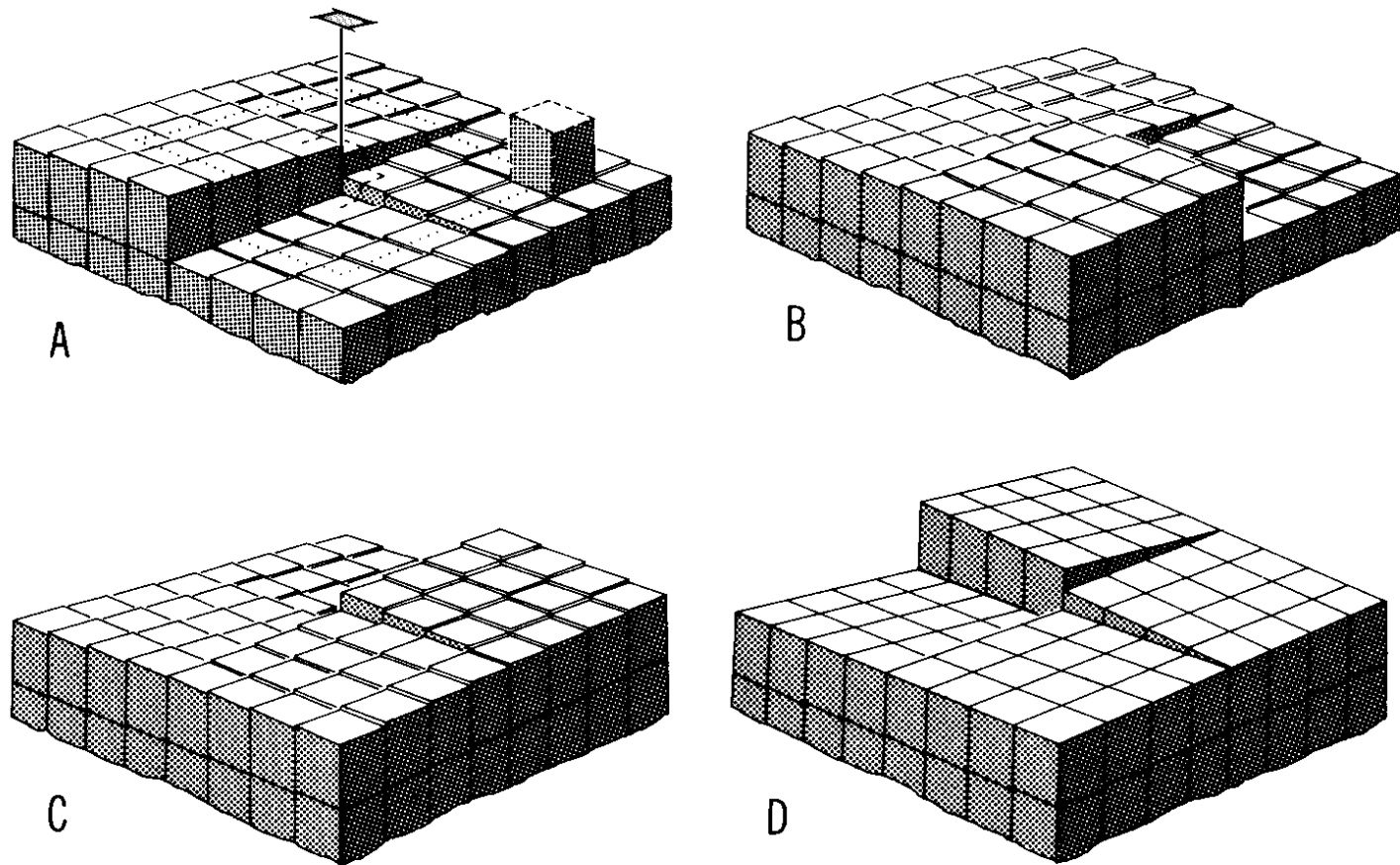
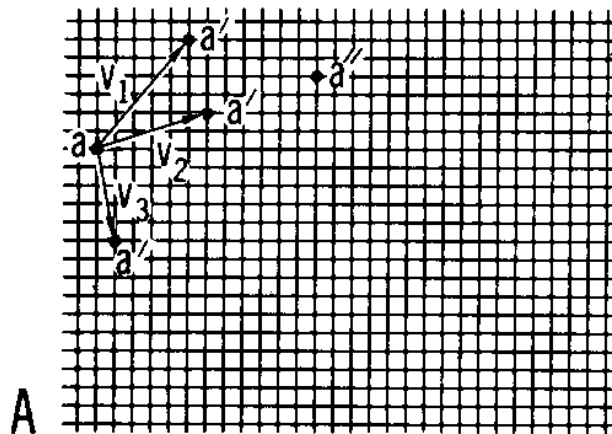


FIGURE 10-5

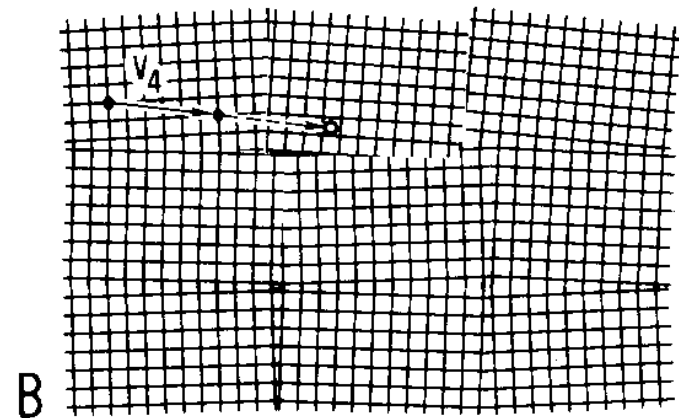
2) Difetti Cristallini di Piano

f) **Struttura ramificata** o **mosaico** di cristallo

- Confine di volumi lievemente misorientati all'interno di un singolo cristallo
- I reticoli sono abbastanza vicini da garantire la continuità (per cui non si hanno cristalli separati)
- Ha un ordine a corto-raggio, ma non a lungo-raggio (V_4)



A Reticolo: cristallo ideale

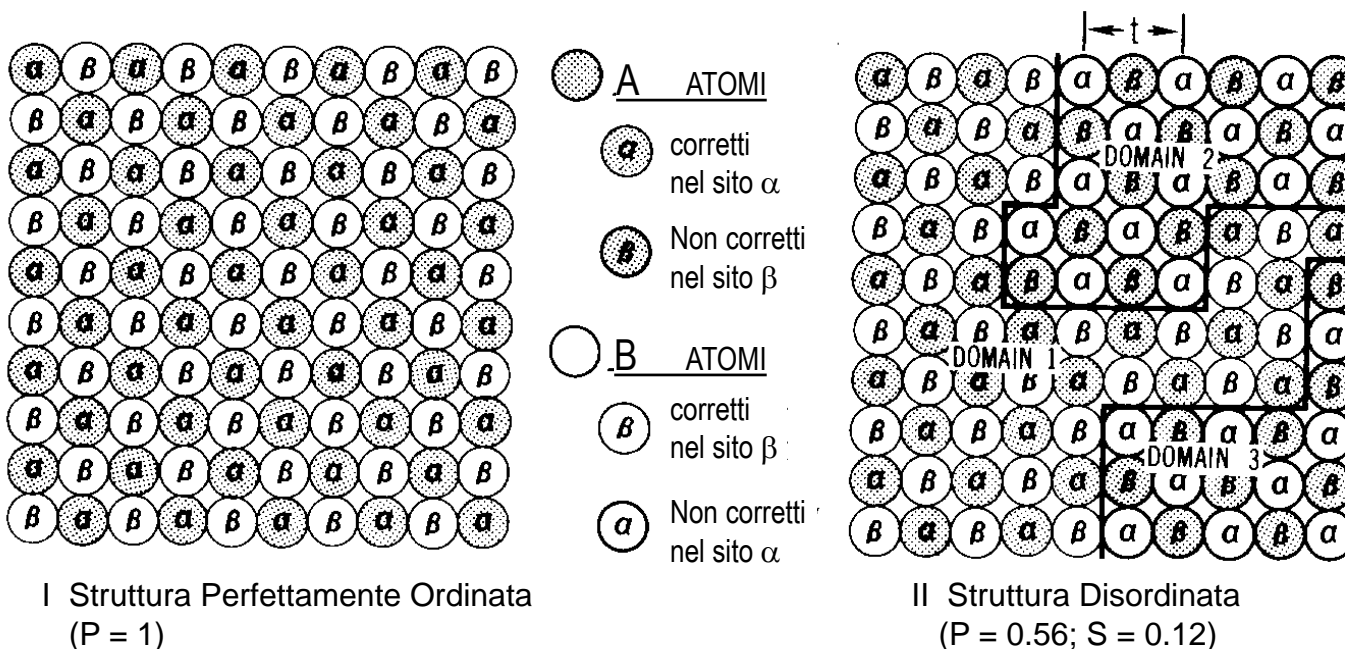


B Reticolo: cristallo a mosaico

3) Difetti Cristallini di Piano

g) Struttura a Domini (domini antifase)

Possiede anche un ordine a corto raggio ma non a lungo raggio.



h) Sbagli di impaccamento

Comune nelle argille e disequilibrio a bassa- T

Gli strati A - B - C possono essere di vari tipi di clay (illite, smectite, ecc.)

ABCABCABCABABCABC

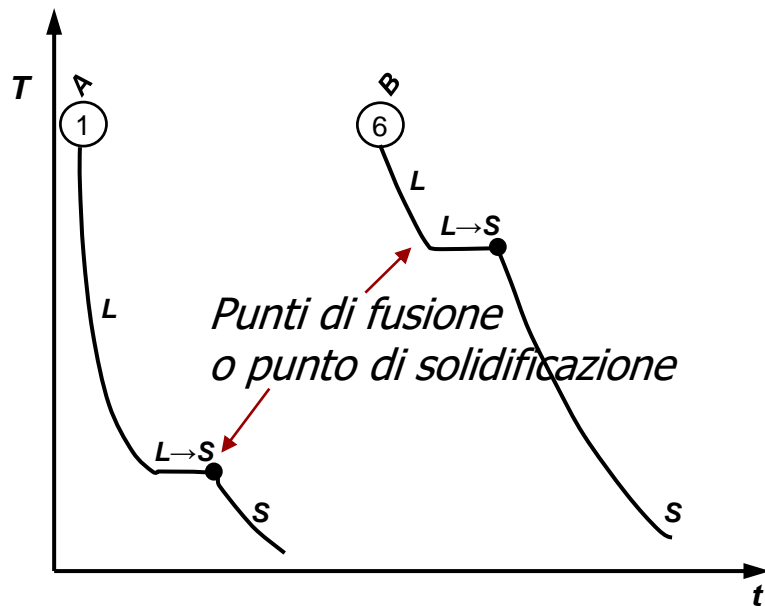
AAAAAABAAAAAA

ABABABABABCABABAB



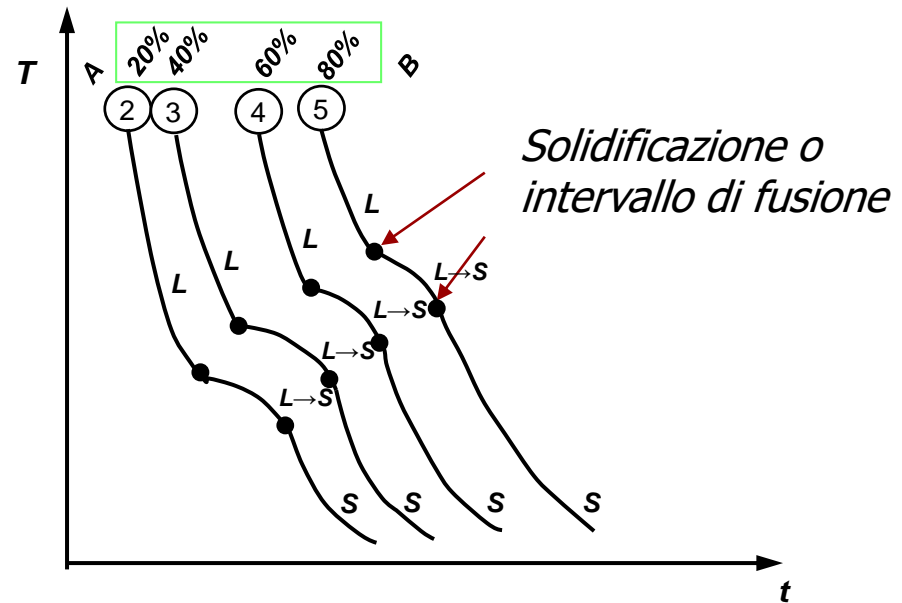
Curve di Raffreddamento di Leghe

Metalli Puri

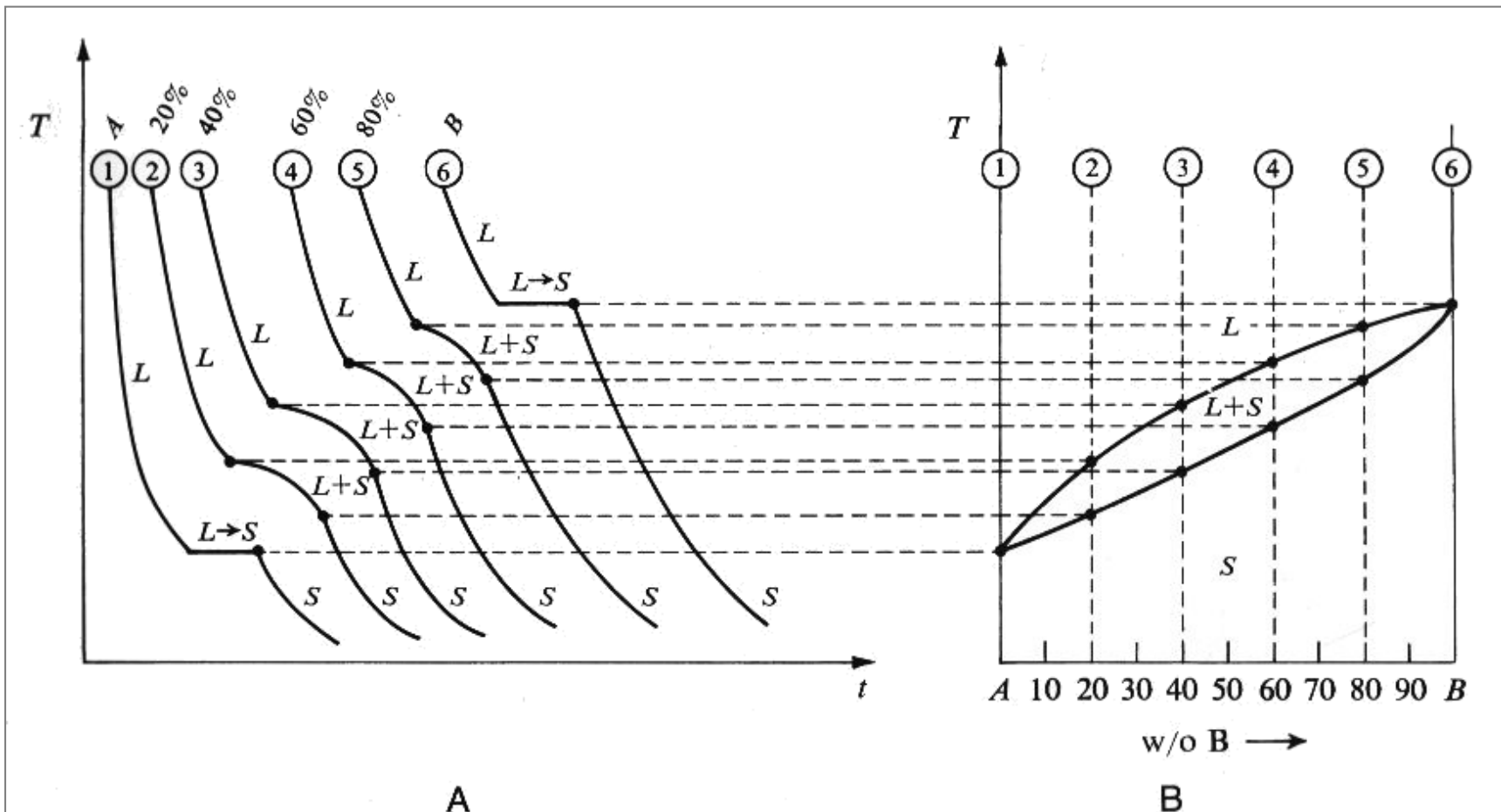


Metallo A e Metallo B

Leghe



Leghe A + B

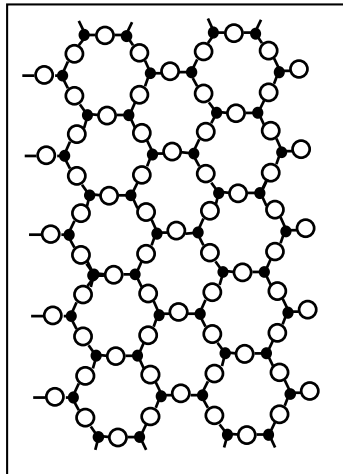


Determinazione di un diagramma di fase per analisi termica. A, Si determinano sperimentalmente le curve di raffreddamento di sei leghe di composizioni varie. B, In aggiunta, si graficano le temperature di fusione e le temperature del liquidus e del solidus in funzione della composizione ed ottenere il diagramma di fase. Fonte: Richman M: An Introduction to the Science of Metals, MA, Blasdell, 1967, p. 213)

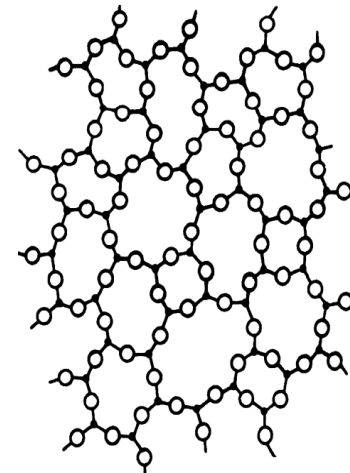


Solidi Amorfi e Vetri

Il raffreddamento di liquidi non molecolari (covalenti, ionici, metallici) non permette sempre che il solido formato raggiunga la condizione di equilibrio ordinato nelle celle elementari, cosicché, pur mantenendo legami forti tra tutti gli atomi, esistono spazi più o meno ampi, di forme irregolari, non occupati da atomi. I materiali a freddo sono duri pur assumendo la forma dei recipienti in cui il liquido viscoso viene messo (stampo) o sono soffiabili (adattati a forme opportune mediante gas).



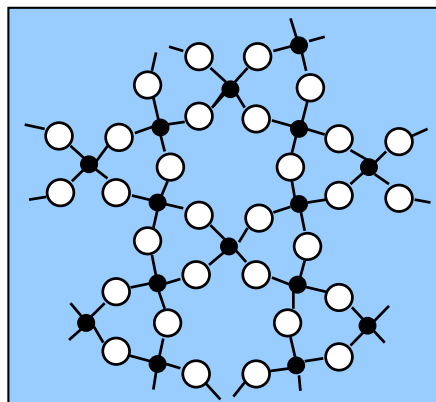
Struttura ordinata tridimensionale
Solido cristallino



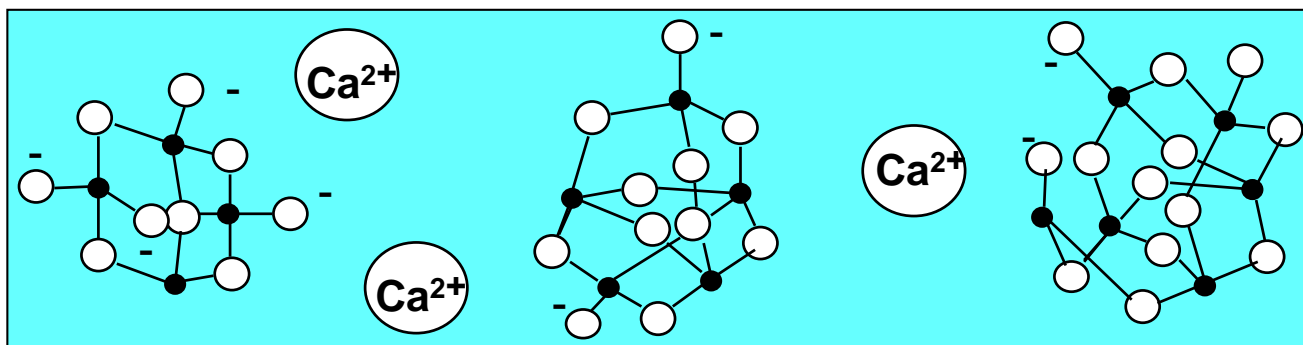
Struttura disordinata tridimensionale
Solido vetroso



Formazione del Vetro (Siliceo)



CaO
1700 °C



miscela di
polisilicati

raffreddamento

VETRO

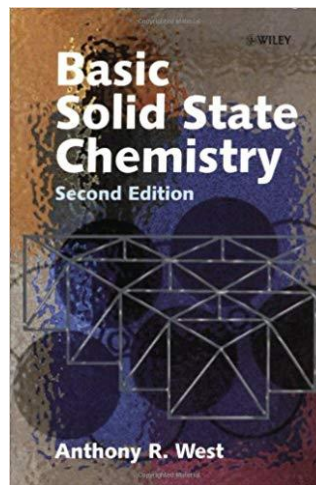
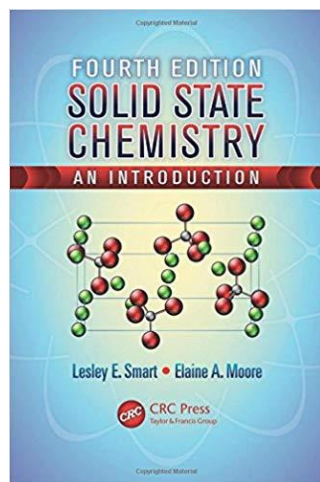
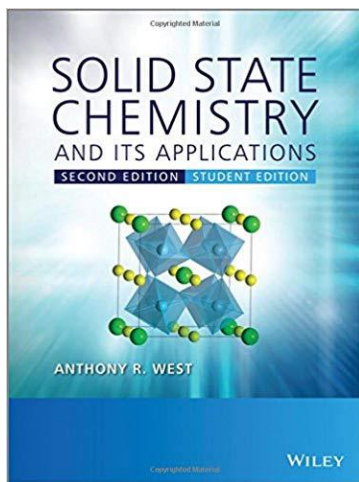
Numerosi
anioni
differenti =
reti reticolari
non ripetitivi.
Non possono
dare solidi
cristallini.



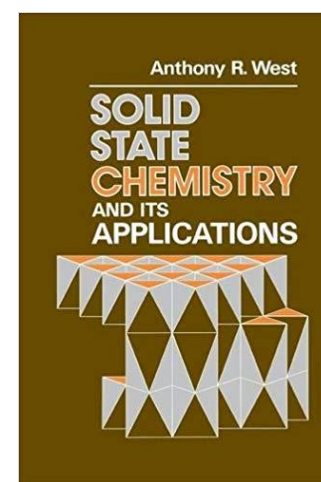
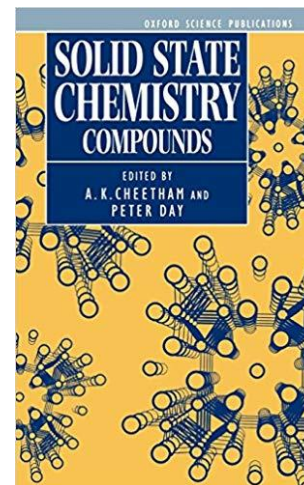
Testi su Stato Solido

Testi: T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, M Weller Inorganic chemistry 6 Ed. 2014
U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Springer, 2012)

raccomandati



buoni, ma non introduttivi



Risorse internet:

- http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/strukturchemie_0.html
- IUCR- teaching resources (International Union of Crystallography, avanzato)