

Strutturistica Chimica

Scienza moderna, a cavallo tra la chimica *generale, inorganica, organica e fisica*, dedicata allo sviluppo di metodologie e tecniche *sperimentali, computazionali e teoriche* volte alla comprensione della disposizione spaziale di atomi, molecole, etc., con particolare riferimento alle relazioni struttura-proprietà ed alla previsione di reattività e di stabilità cinetica e termodinamica.

Tecniche Spettroscopiche:

Studio delle interazioni radiazione-materia, per fenomeni di assorbimento, emissione e/o fluorescenza:

Radiofrequenze	NMR	Geometrie H··H
Microonde	Rotazionale	Momenti di inerzia
Infrarosso	Vibrazionale	Costanti di forza
UV-Visibile	Elettronica	Geometria ai metalli
Raggi X	Core (EXAFS)	Geometria locale

Tecniche Diffrattometriche: (→ Cristallografia)

Studio delle interazioni radiazione-materia, per fenomeni di diffusione elastica (e non) di fotoni ed altro:

Raggi X	Solido	Geometria cristallina e molecolare
Elettroni	Gas	Geometria molecolare
Neutroni	Solido	Tecniche speciali diffrattometriche
Particelle α	Superfici	Struttura delle interfasi

Altre Tecniche Strutturali:

Spettrometria di massa	Connettività
Misure di suscettività magnetica	Geometria ai metalli
Analisi Termiche	Modalità coordinative
Microscopie (Ottica, Elettronica, AFM, STM)	Morfologia

Cristalli e Strutture Cristalline

Cristallografia:

in origine, scienza naturale di catalogazione, descrizione e rappresentazione di oggetti naturali, detti **cristalli**.

Cristallo:

oggetto inanimato (regno minerale) dotato di particolari proprietà fisiche e geometriche.

Valore storico e culturale associato ai cristalli:

Estetico: Gemme, Gioielli, Corone, etc.
(Politico)

Commerciale: Investimenti, Borse, Collezionismo, etc.

Filosofico: Teofrasto, Aristotele, Avicenna
Religioso: Religioni 'primitive', Ebrei, Alberto Magno
Esoterico: Plinio, Paracelso, Cristalloterapia
Astrologico: San Gerolamo (V sec), Pietre dure

Tecnologico: Rubini (Perni in Meccanica di Precisione)
Quarzo e Diamante (Abrasivi, Lame)
Quarzo, Fluorite, Calcite (Prismi, Lenti)
Galena (Trasmissioni Radio)
Quarzo (Orologi moderni)
Cristalli Liquidi (Display digitali)
Granati (Laser, Abrasivi)
Silicio (Transistors, Elettronica avanzata)

Scientifico: Cristalli naturali non soggetti a Lavorazioni

Dall'osservazione sperimentale della regolarità di alcuni oggetti naturali:

- Ordine e simmetria dei cristalli di neve;
- Facce piane di cristalli di minerali;
- Superfici regolari di frattura, p.es. di metalli.

Quesiti: Sono queste osservazioni evidenza di ordine e regolarità interna? Esistono delle unità elementari di base?

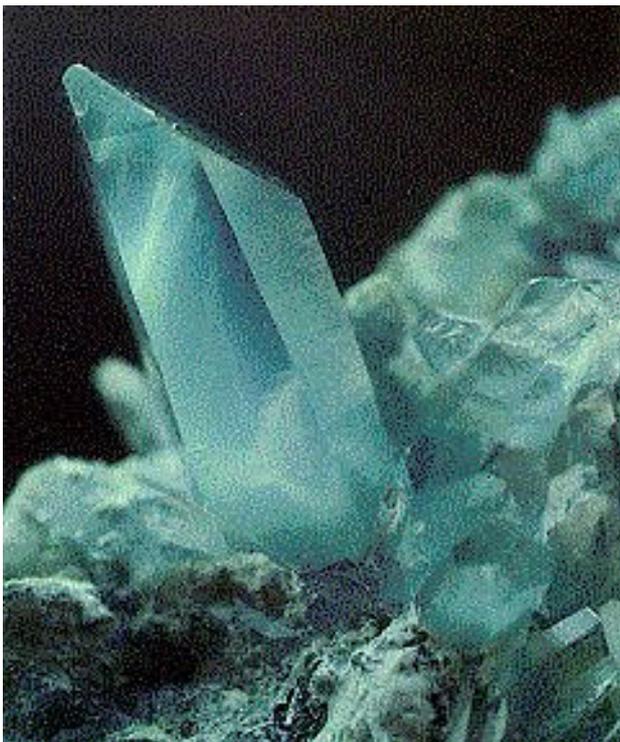
- **Keplero** (1611, *Strena seu de nive sixangula*): prime speculazioni sulla natura della simmetria *senaria* dei cristalli di neve, basate sull'osservazione che *piccole sfere di ghiaccio* possono dare un poligono regolare (esagono centrato). Non si spiega comunque come mai i cristalli sono ramificati né perché altri cristalli abbiano forme differenti



Caratteristiche morfologiche dei cristalli naturali:

(G.Bauer, *De re metallica*, 1556; J.Kepler, *De nive sixangula*, 1611)

- Forma: regolare, simmetrica;
- Aspetto: lucente o trasparente
- Dimensioni: da frazioni di millimetro a diversi metri!
[Diamante di 0.8 kg; Quarzo di 6.5 m, 400.000 kg]
- Colori: Vari, anche molto intensi.



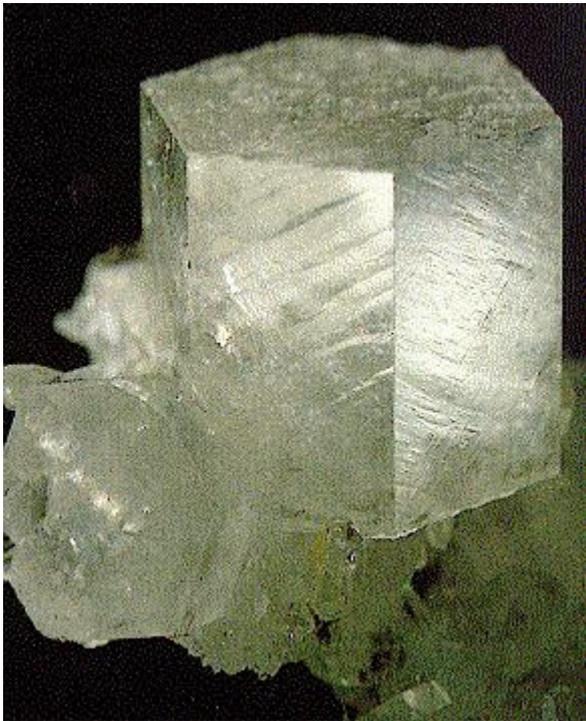
Quarzo, blue quartz, 12.5 mm
 SiO_2
Calanda, Grischun, CH
Coll. G. Rüdlinger



Rutilo Sagenite, 5 mm
 TiO_2
Deiren, Furka, Uri, CH
Coll. K. Koch



Titanite, 4mm
 CaTiSiO_5
Val Russein, Grischun, CH
Coll. G. Rüdinger



Calcite
 CaCO_3
Rueun, Grischun, CH
Coll. Th. Schüpbach

Berillio, var. *Acquamarina*
 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
Gilgit, Pakistan
Coll. W. Kubli



Hooke (1665, *Micrographia*) evidenzia che corpi cristallini (o Adamantini), osservati al microscopio, hanno facce geometricamente definite (rombi, rettangoli, quadrati, esagoni, etc.), che dipendono dal diverso impaccamento di *sfere o globuli* di base.

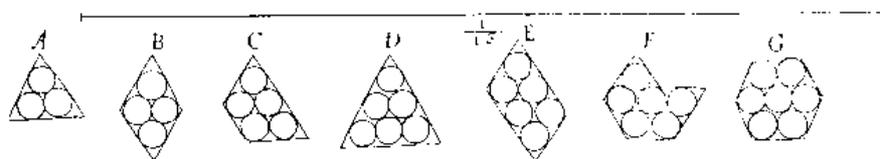
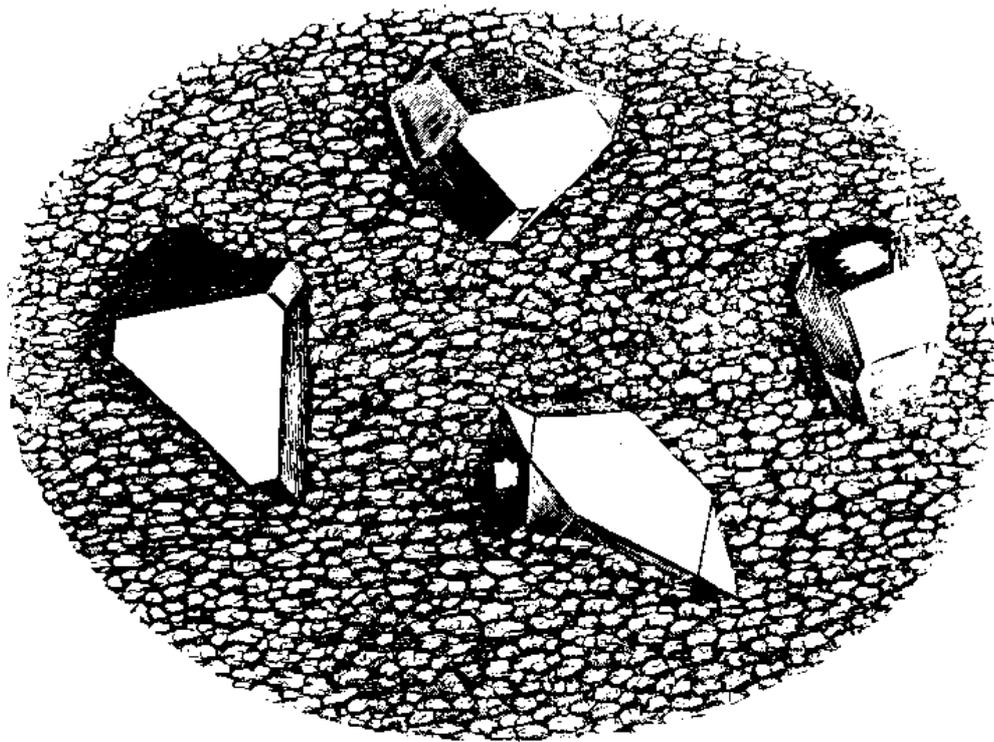


Fig. 2

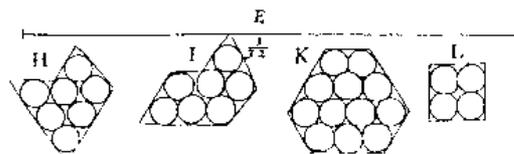


Fig. 1.1. 'Scheme VII' (from Hooke's *Micrographia*, 1665), showing crystals in a piece of broken flint (Upper—Fig. 1), crystals from urine (Lower—Fig. 2) and hypothetical sketches of crystal structures A-L arising from the packing together of 'bullets'.

Le prime osservazioni sperimentali *quantitative*:

(N.Stenone, 1669; D.Guglielmini, 1669; R. de l'Isle, 1783)

- I cristalli di una stessa specie hanno la stessa forma, ma dimensioni anche molto diverse.
- Gli angoli tra le facce piane (diedri) sono costanti.
- Le proprietà fisiche di cristalli della stessa specie sono *rigorosamente* costanti (densità, durezza, punto di fusione, indice di rifrazione, *colore*, reattività).
- Esistono casi di cristalli con diversa morfologia ma stesse proprietà fisiche.
- **Haüy** (ca. 1780, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*) descrive come le diverse forme di cristalli naturali di calcite possono essere ottenuti dalla giustapposizione ordinata di oggetti elementari (molecole integranti). Si assume pertanto che un corpo cristallino è caratterizzato da un ordine interno, anche in assenza di evidenze sperimentali (XX secolo).

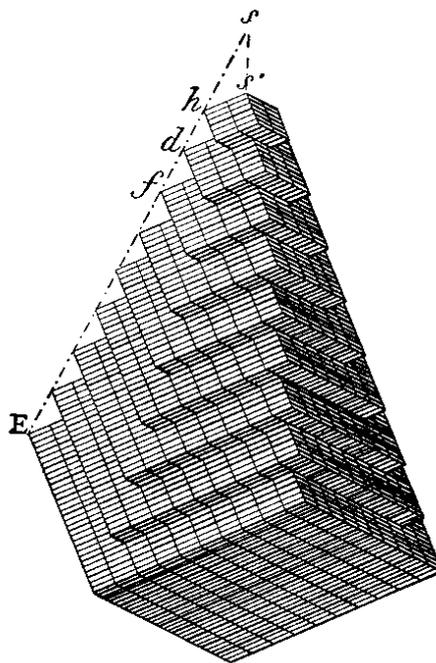
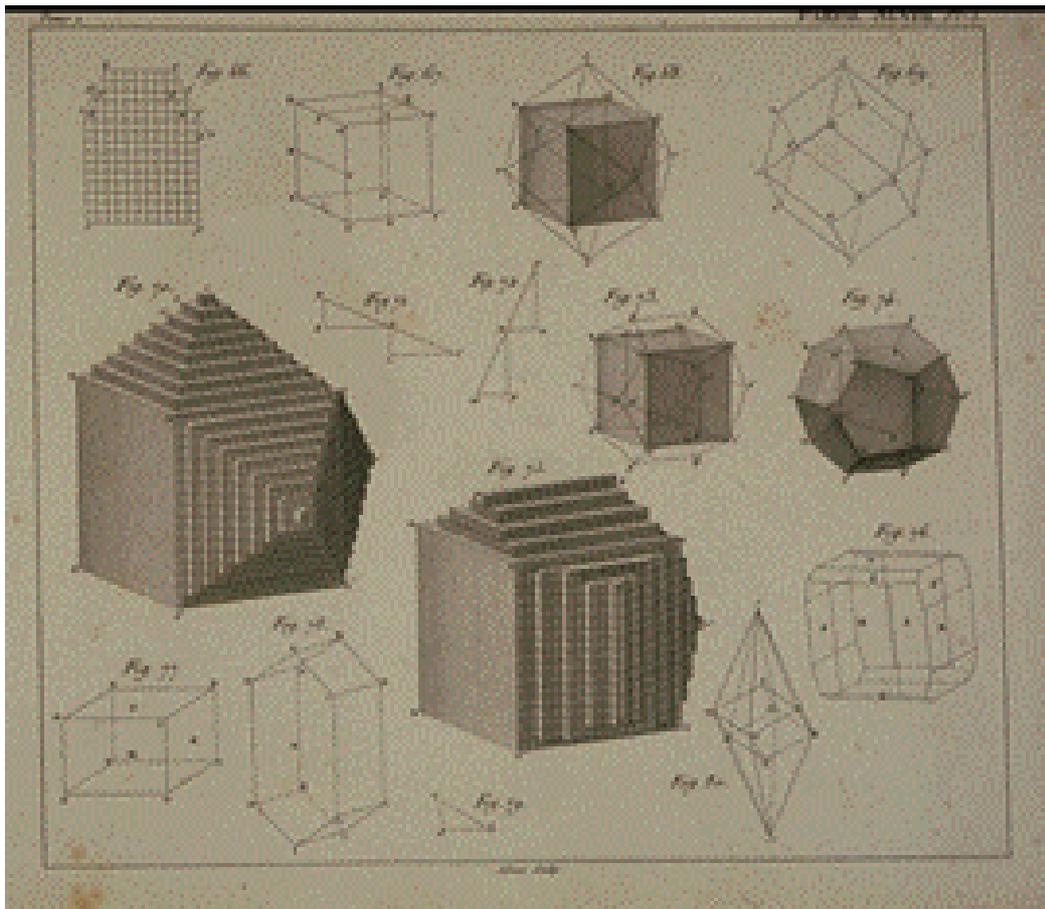


Fig. 1.2. Haüy's representation of dog-tooth spar built up from rhombohedral 'molécules integrantes' (from *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, 1784).

Ipotesi dell'abate R.J.Haüy (da osservazioni sul comportamento dei cristalli alla sfaldatura): (*Théorie sur la Structure des Cristaux*, 1782; *Traité de Minéralogie*, 1801; *Traité de Cristallographie*, 1822):

- **Cristallo:** aggregato di *oggetti* (*molecole integranti*) di uguale forma e simmetria, sempre più piccoli \Rightarrow Cubo di cubetti.
- Le proprietà fisiche sono determinate dalla natura dell'*oggetto*.
- Le diverse morfologie sono il risultato di diverse impalcature dello stesso *oggetto*. (*con molecole sottrattive!*)
- Analogia con il calcolo infinitesimale e concetto di limite.
- Legge della razionalità degli indici.



Quesito: l'assenza di regolarità e forma cristallina implica che un solido di una specie chimica (pura) non possiede regolarità ed ordine interno?

Es.: Ferro ed acciaio fatti a pezzi perdono la loro forma caratteristica, la loro lucentezza, etc.; ciononostante, l'ordine interno non ne è sostanzialmente modificato.

Es: Molti materiali opachi, fragili, deformabili, etc. hanno caratteristiche cristalline: talco, grafite, polietilene, etc.

Alla luce della conoscenza della natura degli atomi, delle molecole e delle forze che ne regolano il movimento relativo, l'osservazione di Hooke si trasforma in:

- I cristalli sono oggetti macroscopici che contengono un alto numero di oggetti elementari la cui ripetizione ordinata nello spazio genera sistemi con regolarità geometrica, facce piane, particolare lucentezza, etc.
- Gli oggetti elementari hanno forme e dimensioni le più disparate, e si pongono a contatto secondo leggi geometriche ben precise, come se fossero oggetti impenetrabili che si impaccano nello spazio.
- Nel momento in cui oggetti elementari impaccano in un cristallo, lasciano dello spazio vuoto (interstizi), il numero e la forma dei quali possono essere diversi di caso in caso, ma caratterizzano la fase cristallina in esame. Come regola generale, quasi tutte le specie cristalline note minimizzano gli interstizi (o spazio vuoto), grazie alla natura delle forze intermolecolari.

Osservazioni aggiuntive:

- Molti cristalli non solo hanno facce piane ma, date determinate condizioni ideali di crescita, posseggono identiche forme geometriche (poliedri convessi).
- Se alcuni cristalli vengono spezzati, i frammenti risultanti mostrano poliedri simili con facce piane (*sfaldatura*).
- Alcuni cristalli (cordierite) mostrano colorazioni differenti se osservati in direzioni diverse (*pleocroismo*).
- Alcuni cristalli (grafite -C; cianite - Al_2SiO_5) sono duri in alcune direzioni e facilmente rigabili in altre. La *durezza* è una grandezza vettoriale.
- Il fronte di fusione di alcuni cristalli (gesso) non è sferico, ma ellissoidale. La *conducibilità termica* è una grandezza vettoriale.

I cristalli sono oggetti fisici intrinsecamente *anisotropi*.

Dato che qualsiasi proprietà fisica di un cristallo, in ogni sua parte, dipende **solo dalla direzione** e non da quale parte è presa in considerazione, i cristalli sono oggetti fisici intrinsecamente *omogenei*.

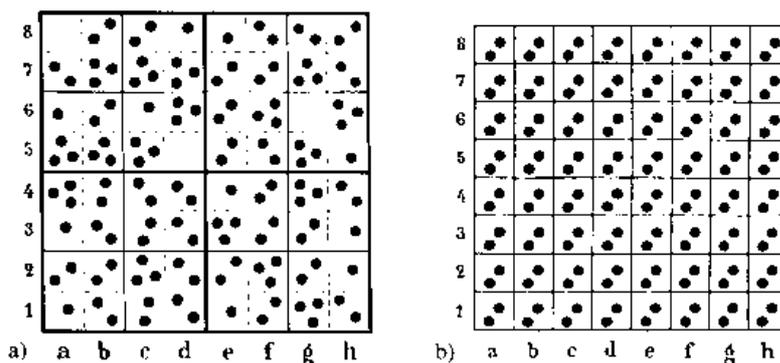
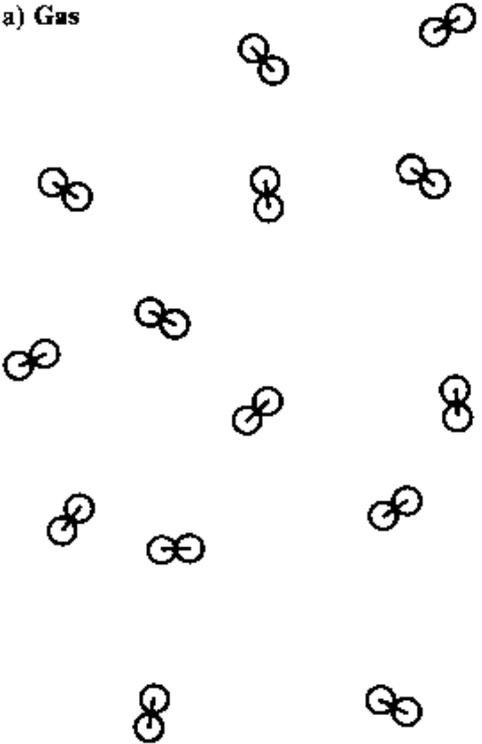
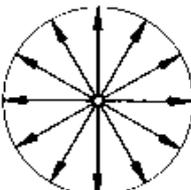
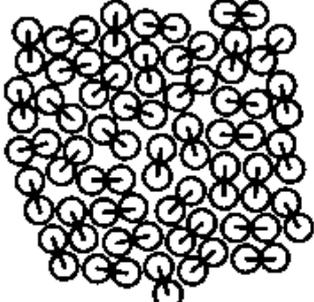
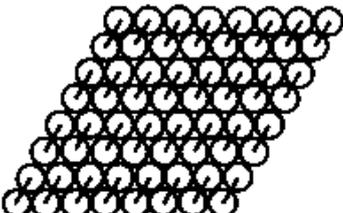
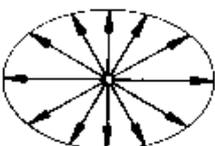


Fig. 1.6a,b. Statistical (a) and periodic (b) homogeneity. Johnsen [21]

L'omogeneità è di tipo *periodico*, non *statistico*.

Un cristallo è un corpo **anisotropo**, **omogeneo** che consiste di un ordine tridimensionale di atomi, ioni o molecole.

Confronto fra proprietà di gas, liquidi e solidi cristallini.

Representation of the state	Retention of shape	Retention of volume	Distribution of molecules	Physical properties
<p>a) Gas</p>  <p>Boiling point</p>	No	No	Statistically homogeneous ¹	 <p>Isotropic²</p>
<p>b) Liquid</p>  <p>Melting point</p>	Yes	No		
<p>c) Crystal</p> 	Yes	Yes	Periodically homogeneous ¹	 <p>Anisotropic³</p>

¹ Equal physical properties in parallel directions —→

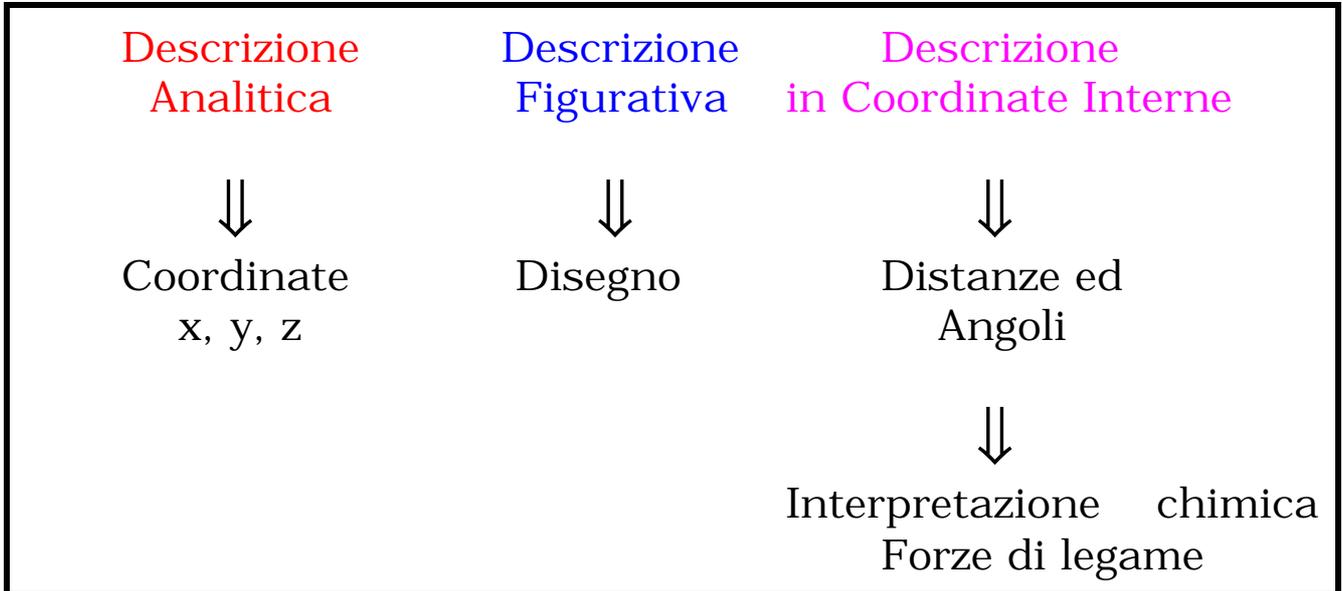
² Equal physical properties in all directions

³ Different physical properties in different directions

Fig. 1.5a-c. Schematic representation of the states of matter. a gas, b liquid, c crystal

Rappresentazioni delle strutture cristalline:

Posso avere tre livelli di descrizione:



La Cristallografia ci dà gli strumenti teorici e sperimentali per ricostruire un'immagine analitica, figurativa, tridimensionale del contenuto di una 'cella' cristallina.

Problema:

Questa metodologia è applicabile solo ai cristalli?

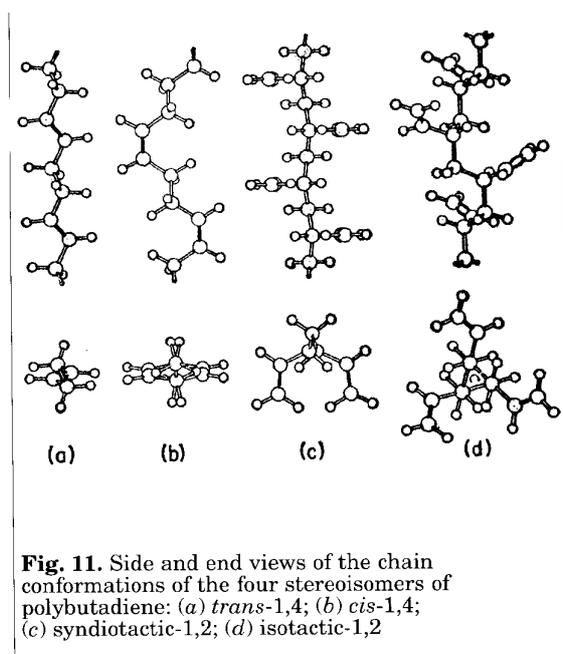
Si', dato che necessita le condizioni di periodicità (...)

Tuttavia, se di una specie chimica *qualunque* (farmaco, proteina, DNA, etc.) riesco a far 'crescere' dei cristalli, posso usare le tecniche cristallografiche per determinare la loro **struttura molecolare**.

Esempio: studi della struttura molecolare di un polimero organico (polibutadiene, materiale plastico)

G.Natta *et al.*, 1955

Nobel per la Chimica 1963



A seconda del metodo di preparazione, si ottengono molecole di polibutadiene 'uguali' ma con disposizione spaziale degli atomi decisamente diverse (a,b,c,d):

Le proprietà fisiche:

Specie	T di fusione (°C)	Passo (Å)	Densità (g/ml)
(a)	146°	4.8	0.97
(b)	142°	8.6	1.01
(c)	126°	6.5	0.96
(d)	156°	5.1	0.96

Cristallografia:

Scienza interdisciplinare che studia la forma, la struttura interna e le proprietà chimiche e fisiche dei cristalli (...)

Come **scienza autonoma**, *distinta dalla mineralogia*, fornisce precise informazioni strutturali sull'organizzazione degli atomi nei solidi, permettendo la nascita e lo sviluppo di un ramo della *Chimica* chiamato:

Strutturistica
Chimica

Esempi di impaccamenti periodici semplici

Nel piano, gli impaccamenti di sfere esagonale e quadrato sono differenti.

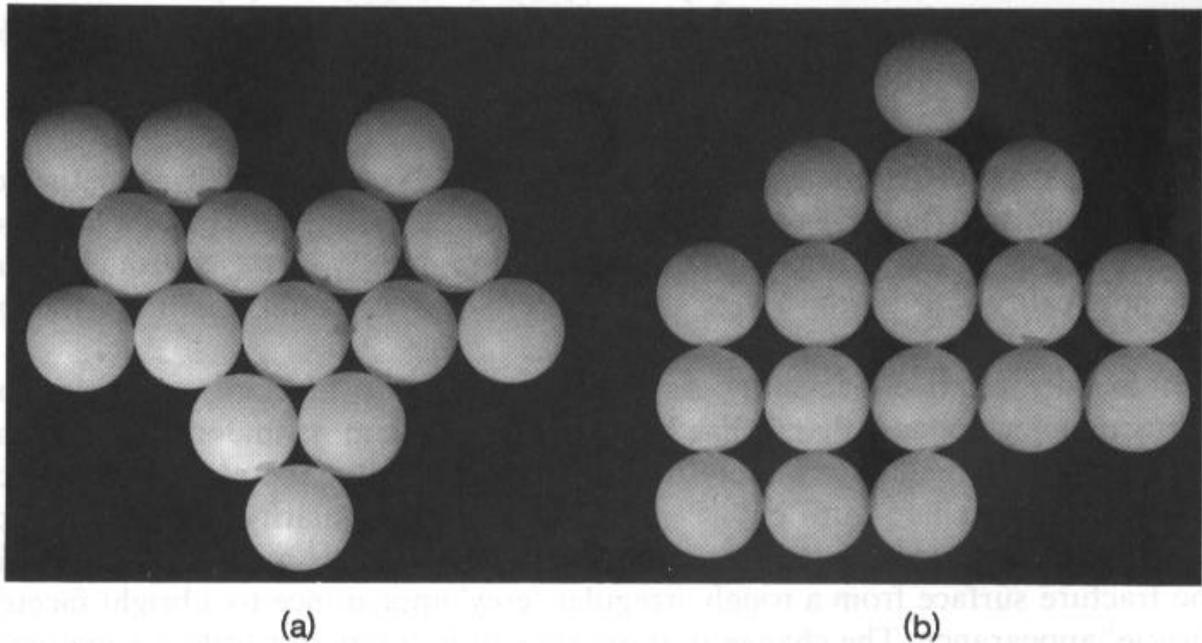


Fig. 1.3. Layers of 'atoms' stacked (a) in hexagonal and (b) in square arrays.

Ma i cristalli sono tridimensionali!

Come si possono costruire impaccamenti di sfere 3D a partire da strati 2D?

Impaccamento esagonale semplice:

- Sequenza di strati esagonali compatti, impilati direttamente uno sopra l'altro (sequenza ...AAAA...).
- La distanza tra piani adiacenti è d_{M-M} . I piani sono eclissati. Non esistono elementi (composti di atomi 'sferici') che danno questo motivo.
- Sono troppo grossi gli spazi vuoti lasciati. Ci sono grossi canali paralleli alla direzione di impilamento.

Impaccamenti compatti:

- Se gli strati scivolano di lato, tendono ad avvicinarsi, e le concavità del primo sono occupate dalle convessità dell'altro.
- Due strati, visti dall'alto, non coincidono in prospettiva. Sono uguali ma leggermente traslati (sfalsati).
- La sequenza è AB. Ci sono canali paralleli alla direzione di impilamento.

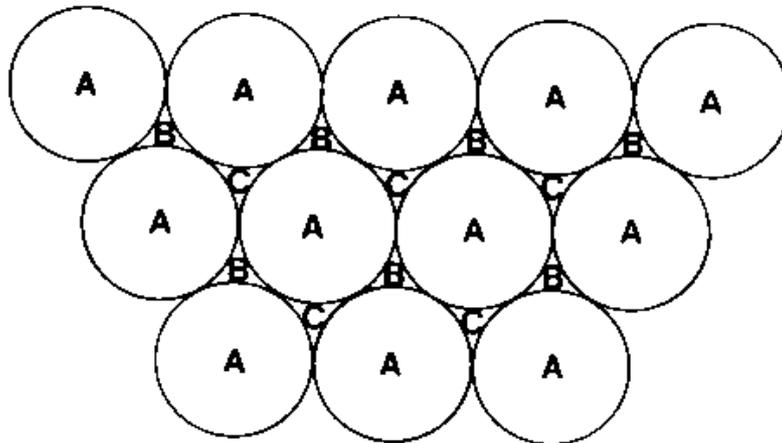


Fig. 1.4. Stacking sequences of close-packed layers of atoms. A—first layer (with outlines of atoms shown); B—second layer; C—third layer.

E se aggiungiamo un terzo strato?

I Caso. Se, in proiezione, *coincide con A*, si può estendere tale impilamento in sequenza ...ABABAB..., detta struttura **esagonale compatta** (*hcp*).

- La distanza ideale tra piani adiacenti è $(2/3)^{1/2}d_{M-M}$.
- NON ci sono canali paralleli alla direzione di impilamento.
- Non ci sono catene di interstizi collegati tra di loro.
- Zn, Mg e low-T Ti hanno questa struttura cristallina.

Il Caso. Se, in proiezione, il terzo strato *non coincide né con A né con B*, la sequenza ...ABCABCABC... viene detta struttura **cubica compatta** (*ccp*).

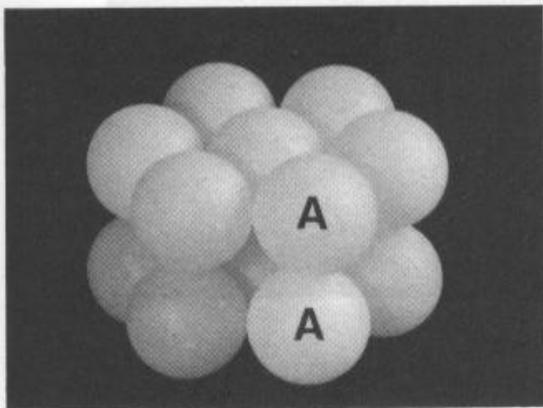
- Anche qui, la distanza tra piani adiacenti è $(2/3)^{1/2}d_{M-M}$.
- Cu, Al, Ag, Au e high-T Fe hanno questa struttura cristallina.

Esistono anche **strutture miste**: (a densità costante!)

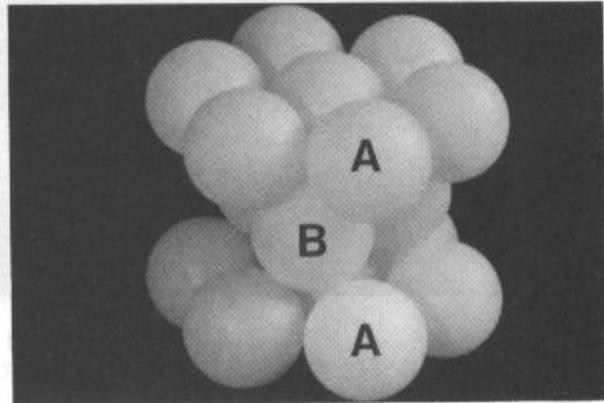
- Se *periodiche*, tipo ...ABACABAC..., la sequenza di base è di quattro strati (elemento americio).
- Se *non periodiche*, sono 'errori di sequenza' che derivano dalle condizioni di crescita del cristallo o sue manipolazioni. Un cristallo di Co (*ccp* a T ambiente), può contenere 'stacking faults' in cui la sequenza originale ...ABCABA... è sostituita da gruppi in sequenza ...ABAB...

Per semplici impaccamenti *compatti*, è possibile evidenziare l'unità più semplice che per semplice traslazione e ripetizione, genera il cristallo intero: **la cella unitaria**.

La cella unitaria minimale (*primitiva*) potrebbe non evidenziare la simmetria totale del cristallo.

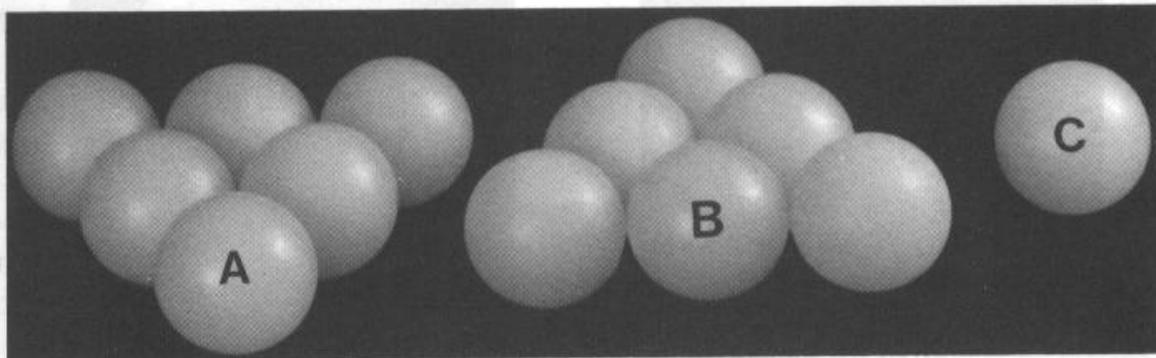


(a)

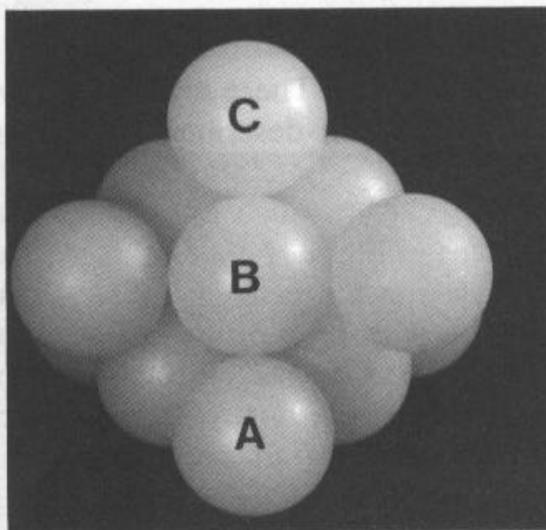


(b)

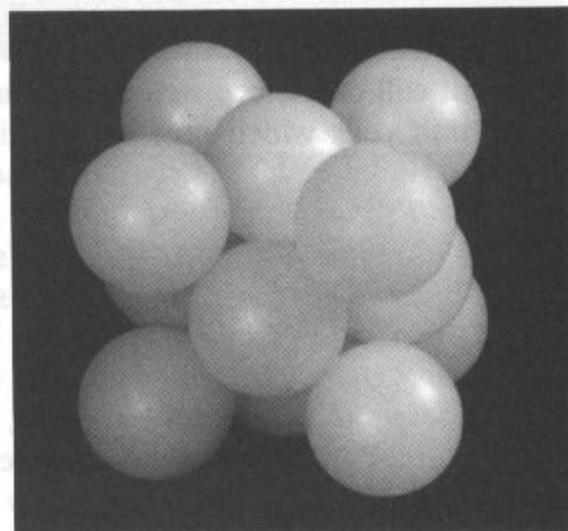
Fig. 1.5. Unit cells (a) of the simple hexagonal and (b) hcp structures.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1.6. Construction of the cubic unit cell of the ccp structure: (a) shows three close-packed layers A, B and C which are stacked in (b) in the 'ABC...' sequence from which emerges the cubic unit cell which is shown in (c) in the conventional orientation.

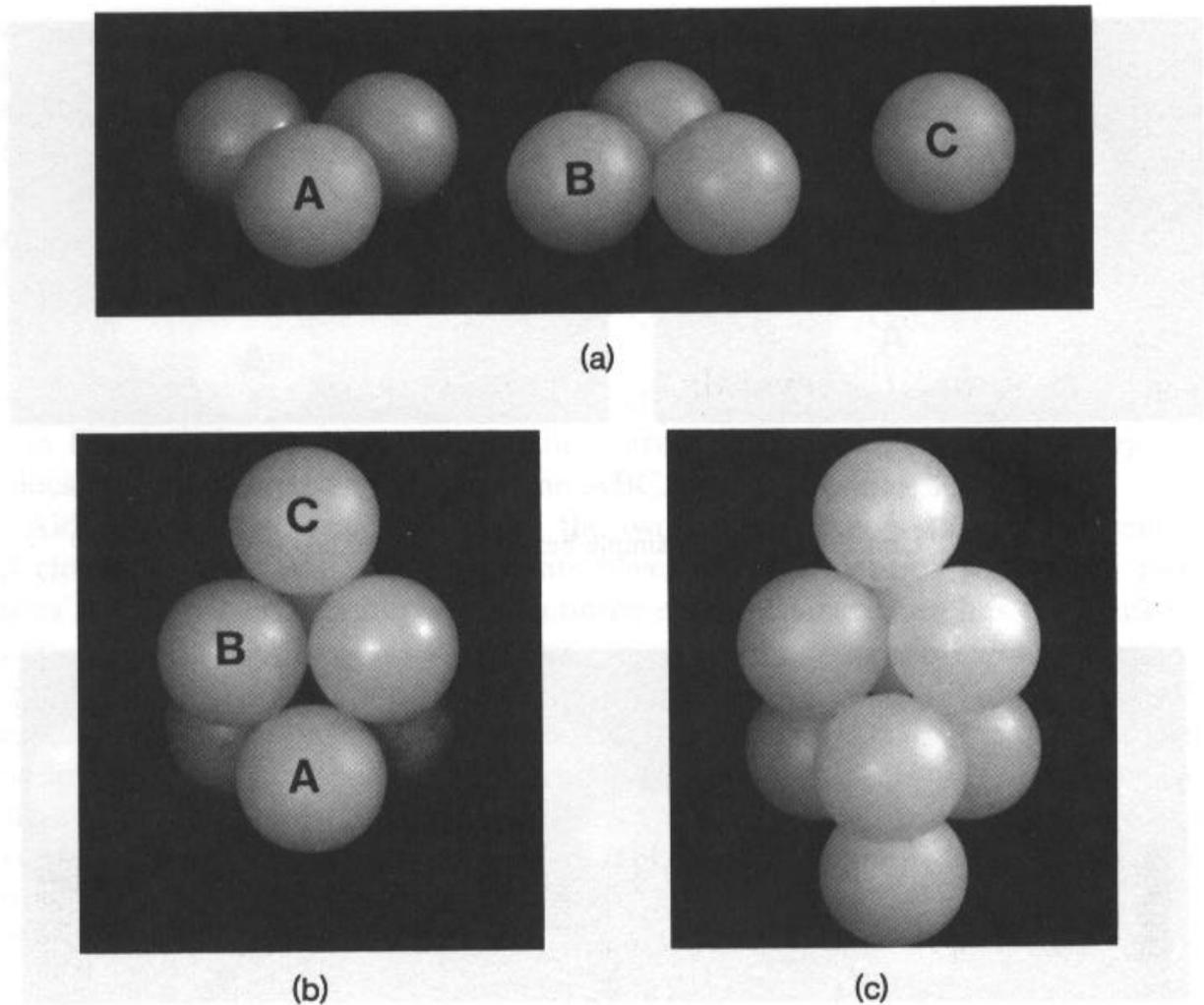


Fig. 1.7. Construction of the rhombohedral unit cell of the ccp structure: the close-packed layers (a) are again stacked (b) in the 'ABC...' sequence but the resulting rhombohedral cell (c) does not reveal the cubic symmetry.

Se invece partiamo da uno strato 2D a disposizione quadrata, è possibile costruire la sequenza ...AAAA... (**cubica semplice**, tipica dell' α -Po), rara. I piani sono eclissati. La distanza ideale tra piani adiacenti è d_{M-M} .

Più comune è la sequenza ...ABAB... con gli strati sfalsati. Struttura **cubica a corpo centrato** (bcc). Gli atomi in un piano non sono più a contatto, mentre lo sono quelli tra due piani adiacenti, lungo le diagonali di corpo della cella unitaria cubica. Non è un impaccamento compatto (ad alta densità). Esempi: Cr, Mo, high-T Ti e low-T Fe.

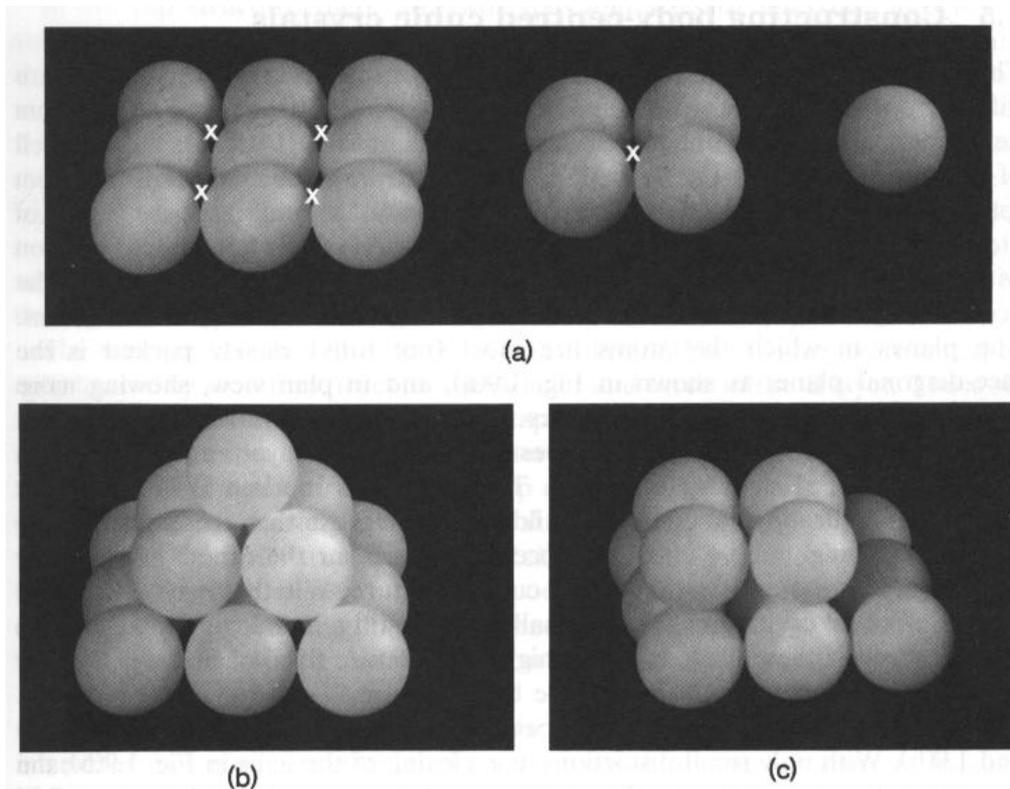


Fig. 1.8. (a) 'Square' layers of atoms with interstices marked X; (b) stacking the layers so that the atoms fall into these interstices, showing the development of the close-packed layers; (c) stacking the layers directly above one another, showing the development of the simple cubic structure.

Con piccoli spostamenti è possibile trasformare una struttura *bcc* in una *fcc*, riassetando atomi nei piani diagonali. Gli interstizi hanno forma a sella e possono favorire lievi distorsioni dalla simmetria cubica. Alcune trasformazioni $bcc \leftrightarrow ccp$ possono essere reversibili.

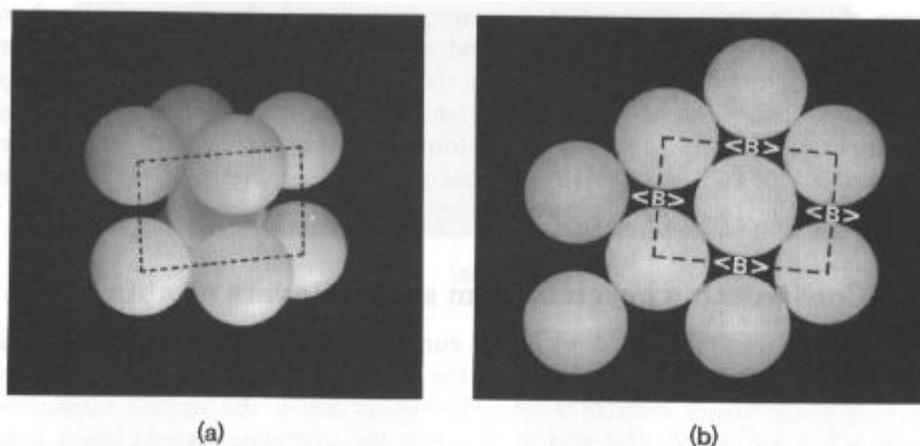


Fig. 1.9. (a) Unit cell of the bcc structure, showing a face-diagonal plane in which the atoms are most closely packed; (b) a plan view of this 'closest-packed' plane of atoms; the positions of atoms in alternate layers are marked B. The arrows indicate possible slip directions from these positions.

P.es. raffreddando di colpo high-T Fe (ccp, stabile a $T > 910^\circ\text{C}$), si ottiene la forma bcc, con relazioni geometriche, rispetto al cristallo originale, ben definite.

E per sfere di dimensioni differenti? Ovvero composti ionici basati su ioni monoatomici, non solo elementi.

Per composti binari del tipo X_mA_n , si individuano spesso anioni A (*grossi*) e cationi X (*piccoli*).

La maggior parte delle strutture ioniche di questo tipo sono derivate da impaccamenti semplici, di solito compatti, di anioni a contatto e cationi in cavità o interstizi.

Quindi saranno caratterizzanti:

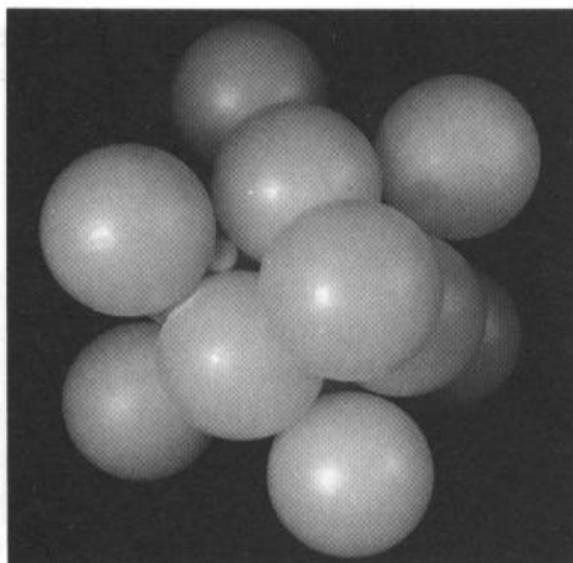
- il tipo di impaccamento di base (hcp, ccp, bcc, cubico od esagonale semplice),
- il tipo e numero di interstizi occupati
- la regolarità di occupazione.

Rapporto dei raggi: $r_X/r_A = \rho$

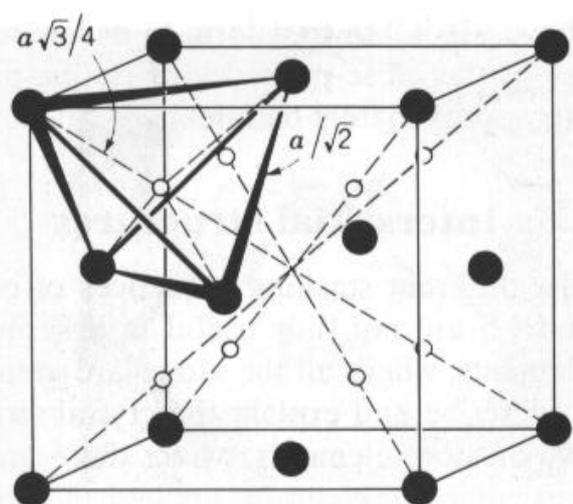
Struttura ccp: Cavità tetraedrica: $\rho = \sqrt{3/2} - 1 = 0.225$

Ci sono 2 cavità tetraedriche (X) per ogni atomo A.

Riempimento completo: X_2A (Li_2O ; $\rho = 0.42$; Li_2S ; $\rho = 0.29$)



(a)



● Metal atoms

○ Tetrahedral interstices

Fig. 1.10. (a) An atom in a tetrahedral interstitial site, $r_X/r_A = 0.225$ within the ccp unit cell and (b) geometry of a tetrahedral site, showing the dimensions of the tetrahedron in terms of the unit cell edge length a (from *The Structure of Metals*, 3rd edn, by C. S. Barrett and T. B. Massalski, Pergamon, 1980).

Struttura ccp: Cavità ottaedrica: $\rho = \sqrt{2} - 1 = 0.414$
 C'è una sola cavità ottaedrica (X) per ogni atomo A.
 Riempimento completo: XA (LiCl; $\rho = 0.43$; NaCl; $\rho = 0.54$)

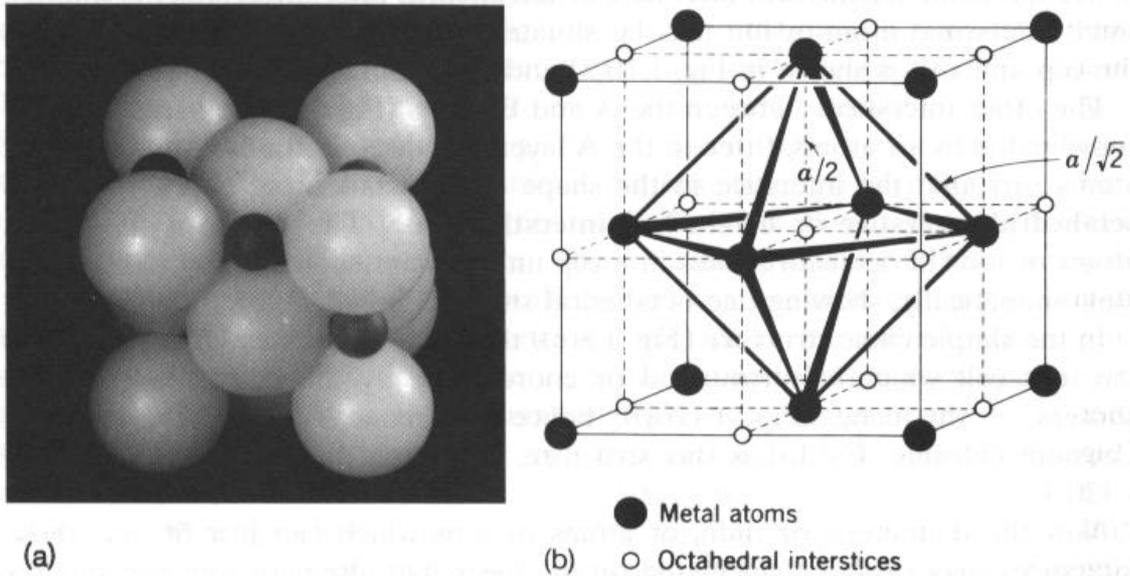


Fig. 1.11. (a) Atoms or ions in some of the octahedral interstitial sites, $r_X/r_A = 0.414$ within the ccp unit cell and (b) geometry of an octahedral site, showing the dimensions of the octahedron in terms of the unit cell edge length a (from Barrett and Massalski, loc. cit.).

Struttura hcp: come per ccp, ma con sequenza diversa.
 Struttura cubica semplice: Cavità cubica: $\rho = \sqrt{3} - 1 = 0.732$.
 C'è una sola cavità cubica (X) per ogni atomo A.
 Riempimento completo: XA (CsCl; $\rho = 0.75$)

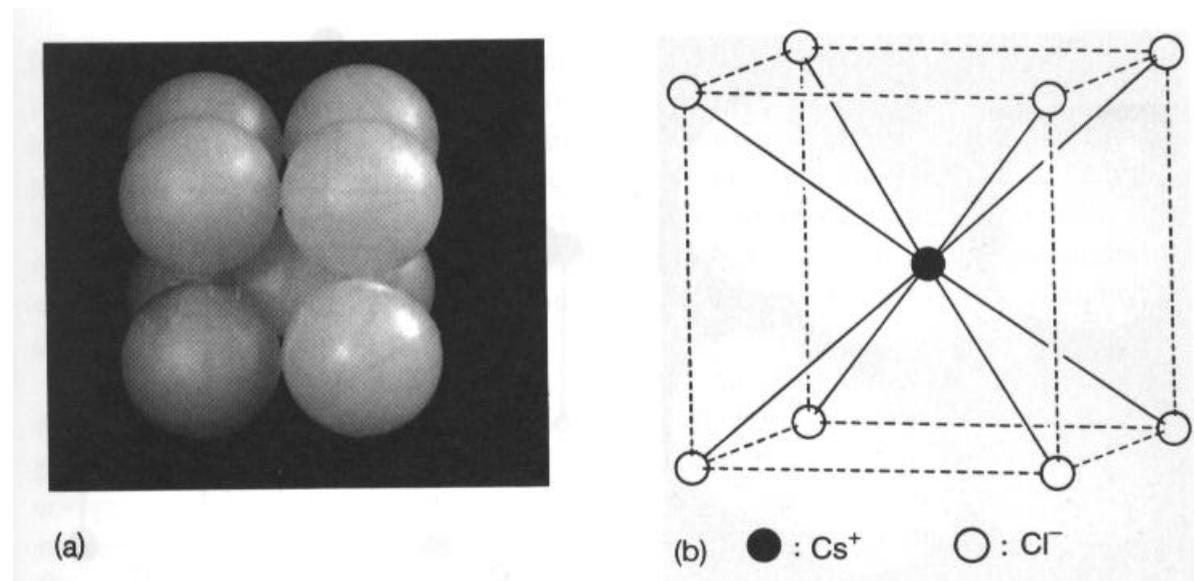


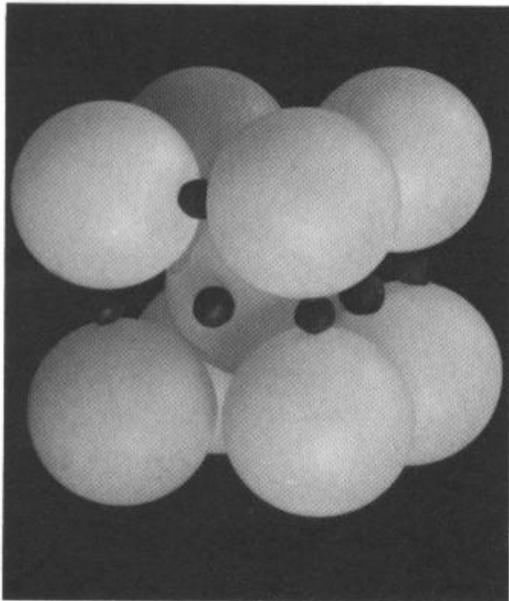
Fig. 1.12. (a) Cubic interstitial site, $r_X/r_A = 0.732$, within the simple cube unit cell and (b) the CsCl structure (ions not to scale).

Struttura cubica centrata: Cavità ottaedrica *distorta*:

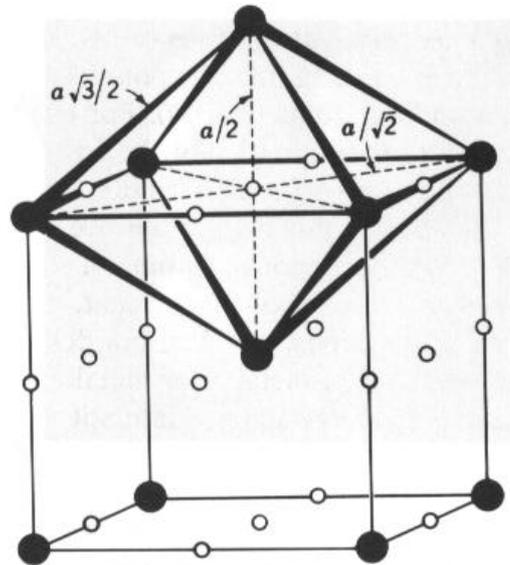
$$\rho = 0.154.$$

Struttura cubica centrata: Cavità tetraedrica *distorta*:

$$\rho = 0.291.$$

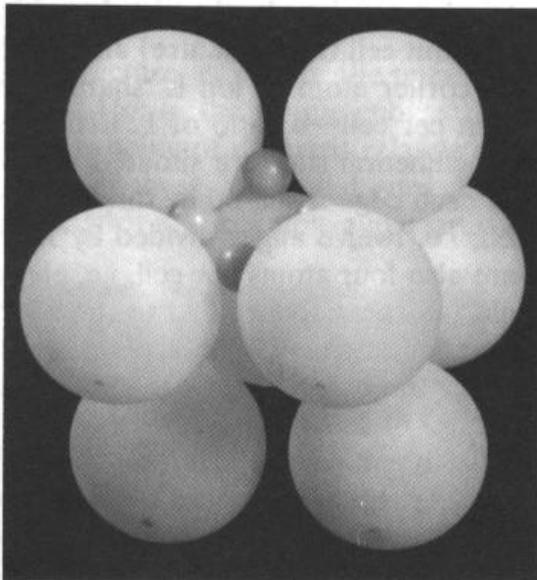


(a)

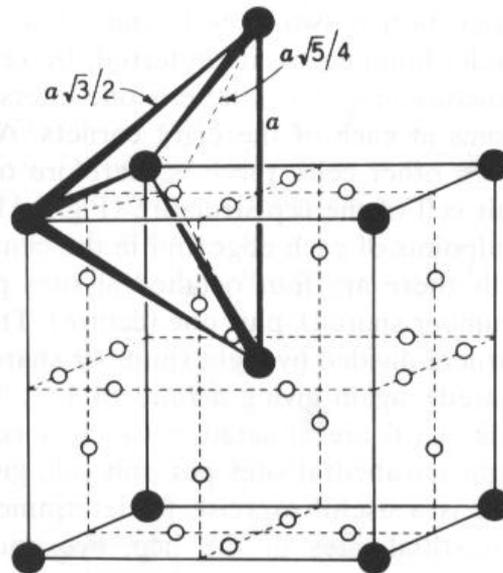


● Metal atoms

○ Octahedral interstices



(c)



● Metal atoms

○ Tetrahedral interstices

Fig. 1.13. (a) Octahedral interstitial sites, $r_X/r_A = 0.154$, (b) geometry of the octahedral interstitial sites, (c) tetrahedral interstitial sites $r_X/r_A = 0.291$, and (d) geometry of the tetrahedral interstitial sites in the bcc structure. (b) and (d) show the dimensions of the octahedron and tetrahedron in terms of the unit cell edge length a (from Barrett and Massalski, loc. cit.).

Idruri, Boruri, Carburi e Nitruri Metallici interstiziali, ma Stechiometrici:

Gli atomi interstiziali sono leggermente più grandi delle cavità allocate, per cui espandono il reticolo ideale dei metalli di base.

Cella a_0 (Å): Ti: 4.132; TiH: non noto; TiH_{1.5}: 4.402; TiH₂: 4.452.

Per il metallo Titanio (ccp - **fcc**):

N in tutte le cavità ottaedriche: TiN (NaCl) $r_N/r_{Ti} \approx 0.50$

H in tutte le cavità tetraedriche TiH₂ (CaF₂) $r_H/r_{Ti} \approx 0.26$

H in metà le cavità tetraedriche TiH (ZnS blenda) $r_H/r_{Ti} \approx 0.26$

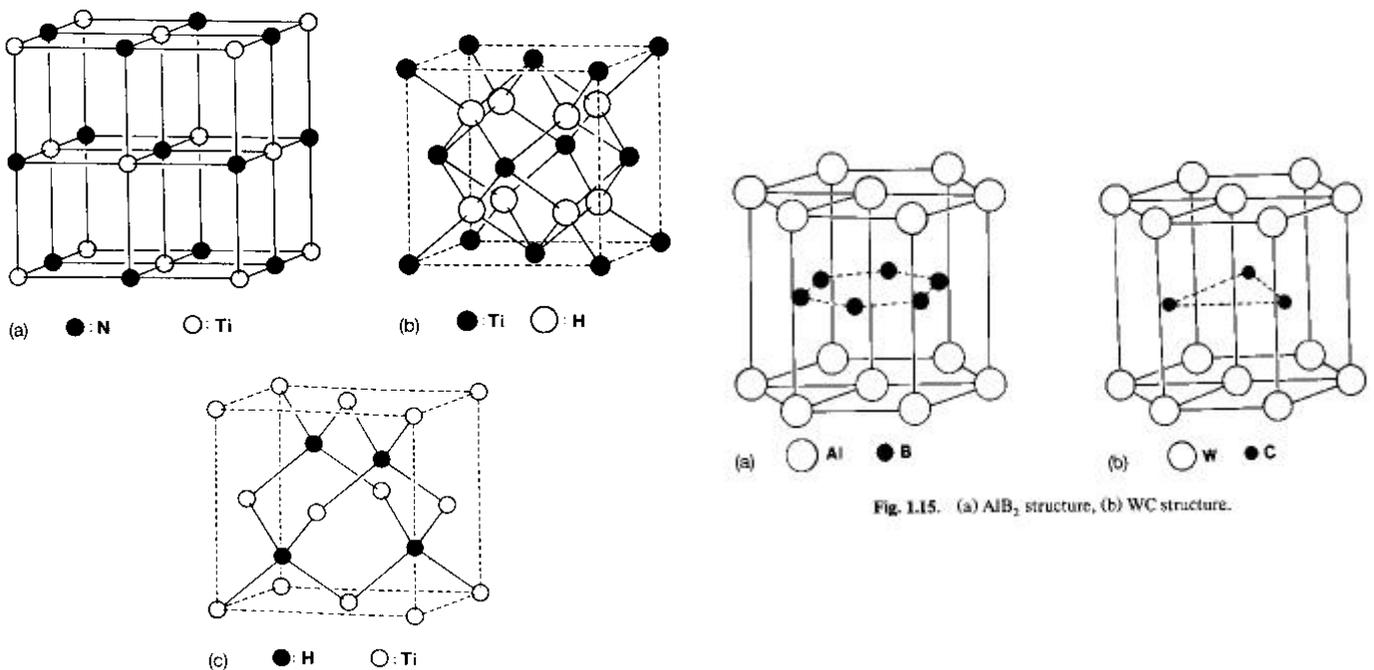


Fig. 1.15. (a) AlB₂ structure, (b) WC structure.

Fig. 1.14. (a) TiN structure (isomorphous with NaCl), (b) TiH₂ (isomorphous with CaF₂) and (c) TiH structure (isomorphous with sphalerite or zinc blende, ZnS) (from *An Introduction to Crystal Chemistry*, 2nd edn, by R. C. Evans, Cambridge University Press, 1964).

Anche se non ci sono metalli che cristallizzano in impaccamenti esagonali semplici, ne esistono alcuni derivati interstiziali:

- AlB₂

Impaccamento Esagonale semplice di Al + cavità a prisma trigonale (1:2) di B

- WC

Impaccamento Esagonale semplice di W + metà delle cavità a prisma trigonale di C

Correlazione composti interstiziali – composti ionici:

Composti interstiziali: idruri, carburi, boruri, nitruri.

- Per lo più 'covalenti';
- Sono impaccati in modo compatto i metalli (grossi);
- H, B, C ed N (più piccoli) sono interstiziali.

Composti ionici: ossidi, alogenuri, solfuri.

- Per lo più ionici (ma non solo!);
- Sono impaccati in modo compatto gli anioni (grossi);
- I metalli (più piccoli) sono interstiziali.

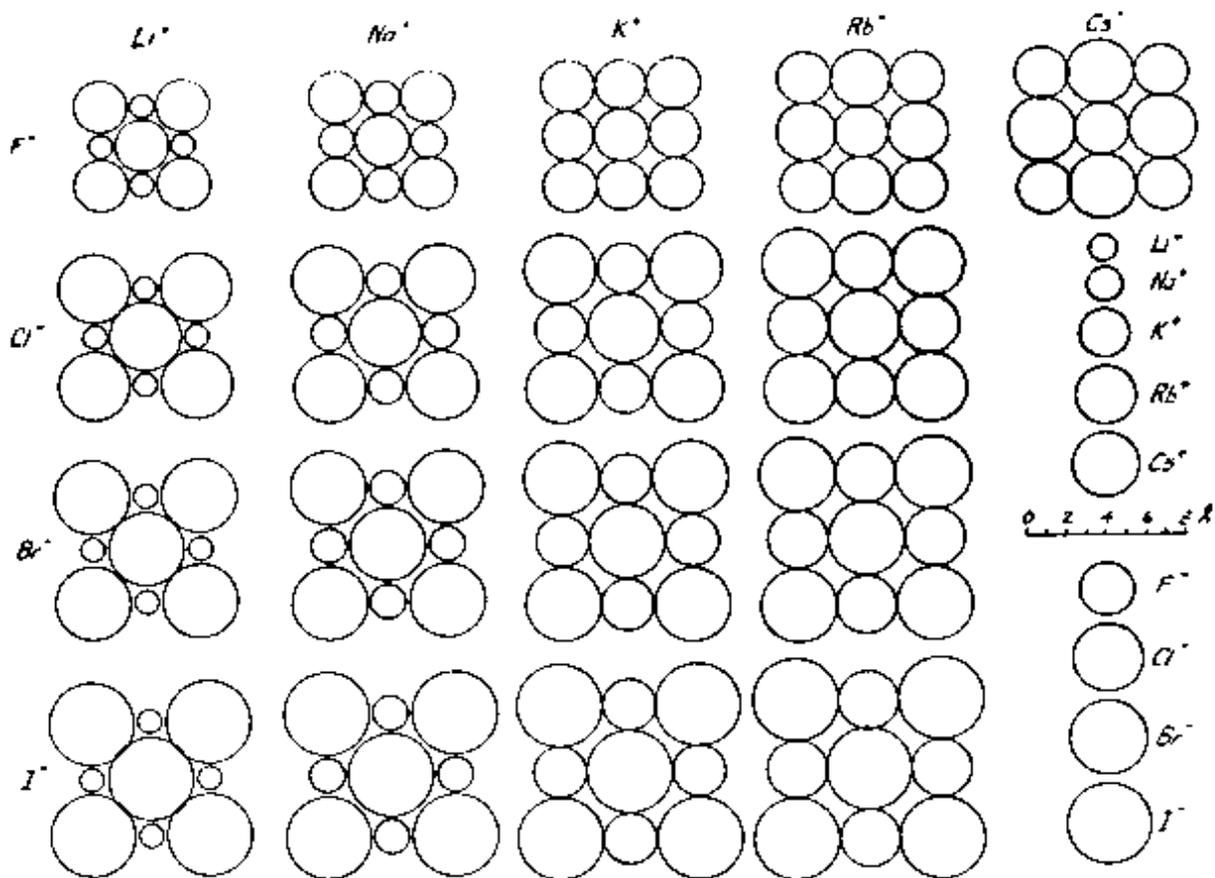


FIG. 13-6.—The arrangement of ions in cube-face layers of alkali halogenide crystals with the sodium chloride structure.

Da L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960

Esempi:

TiN \Leftrightarrow
 Ti ccp
 N interstiziale Cavità Ottaedriche
 $r(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$; $r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA}$; $\rho = 0.563$

NaCl
 Cl⁻ ccp
 Na⁺ interstiziale

TiH \Leftrightarrow
 Ti ccp
 H interstiziale $\frac{1}{2}$ Cavità Tetraedriche
 $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$; $r(\text{Zn}^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $\rho = 0.326$

ZnS blenda
 S²⁻ ccp
 Zn²⁺ interstiziale

TiH₂ \Leftrightarrow
 Ti ccp
 H interstiziale Cavità Tetraedriche
 $r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$; $r(\text{Li}^+) = 0.59 \text{ \AA}$; $\rho = 0.421$

Li₂O
 O²⁻ ccp
 Li⁺ interstiziale

Ma per AX₂, anche:

F₂Ca \Leftrightarrow CaF₂
 Ca²⁺ ccp F⁻ cubico semplice
 F⁻ interstiziale Ca²⁺ interstiziale
 Cavità tetraedriche $\frac{1}{2}$ Cavità Cubiche
r = 1.30! $r(\text{F}^-) = 1.30 \text{ \AA}$; $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.0 \text{ \AA}$; **r = 0.79**

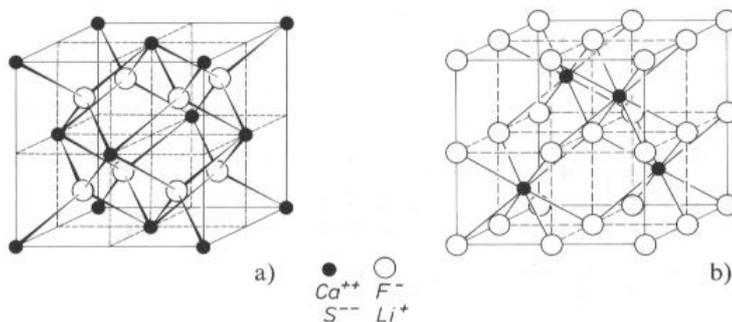


Fig. 11.11a, b. The fluorite or Ca^[8]F₂ structure, and the “antifluorite” structure (e.g. Li₂S),
 space group Fm $\bar{3}$ m
 Lattice: cubic F
 Basis: Ca²⁺ or S²⁻ at 0,0,0;
 F⁻ or Li⁺ at $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ (a)
 Structure drawn with F⁻ at 0,0,0 in order to emphasise the cubic coordination (b)

Rappresentazioni di strutture cristalline: proiezioni.

Solo le strutture più semplici possono essere rappresentate con il contenuto completo della cella cristallina, evidenziando la connettività.

Spesso si utilizzano sezioni o proiezioni:

- Si orientano gli assi (tipicamente x e y nel piano) a partire da una origine comune (z verticale).
- Si disegnano le posizioni atomiche con cerchi (tipicamente proporzionali alle dimensioni effettive degli atomi o ioni) caratterizzati da una **quota**.
- Le posizioni vengono individuate in **frazioni** della lunghezza della cella.
- Posizioni x, y, z e $n+x, m+y, p+z$ (con n, m e p interi) sono **equivalenti** per traslazione.

(000) specifica TUTTI i vertici del cubo
(100,010,001,110,011,101,111)

Esempi per bcc, ccp (fcc), Li_2O e CaF_2 :

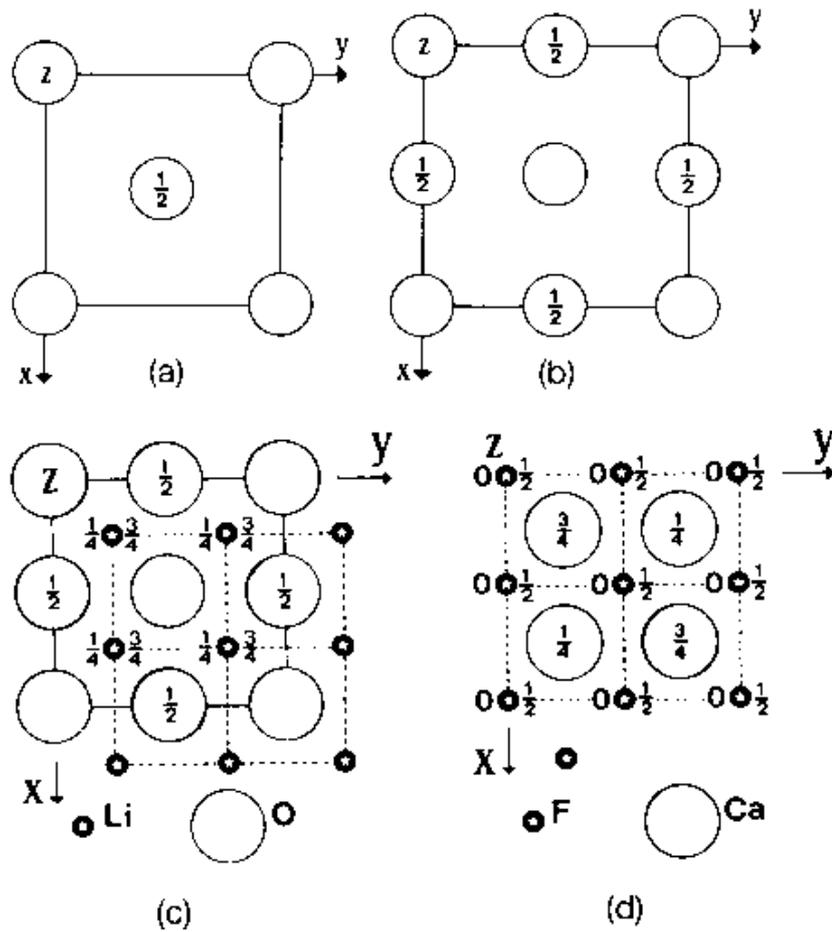


Fig. 1.16. Plans of (a) bcc structure, (b) ccp or fcc structure, (c) Li_2O (antifluorite) structure, (d) CaF_2 (fluorite) structure.

Esempio per perovskite, CaTiO_3 :

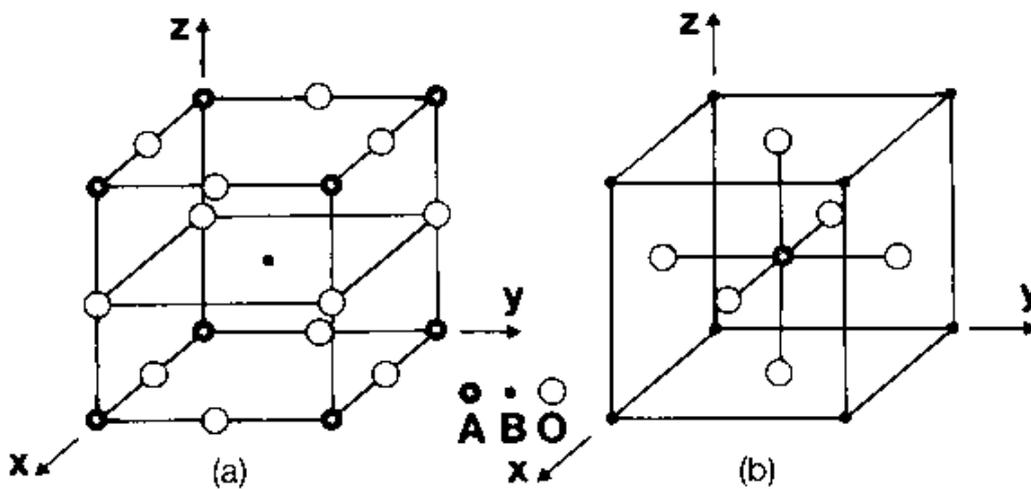


Fig. 1.17. Alternative unit cells of the perovskite ABO_3 structure.

Errori di sequenza (stacking faults) o geminati (twins):

Durante i processi di cristallizzazione (dal fuso, da soluzione o per trasformazione di fase) si possono ingenerare errori nella sequenza o periodicità dell'impaccamento, che danno luogo a sistemi ad impaccamento misto:

- **Politipi**, se viene mantenuto un ordine periodico a lungo raggio, tipo ...ABCAB**ABCAB**ABCAB..., per esempio in struttura a strati come la grafite, o SiC, o ZnS, fillosilicati, etc.
- **Geminati**, se prevedono la concrescita di due (o più) individui ordinati correlati da *precise* orientazioni relative.
- **Sistemi disordinati**, se viene a mancare qualsiasi relazione di periodicità.
- **Sistemi disordinati condizionati**, se sussistono condizioni geometriche che rendono non casuale, ma condizionata, la sequenza.

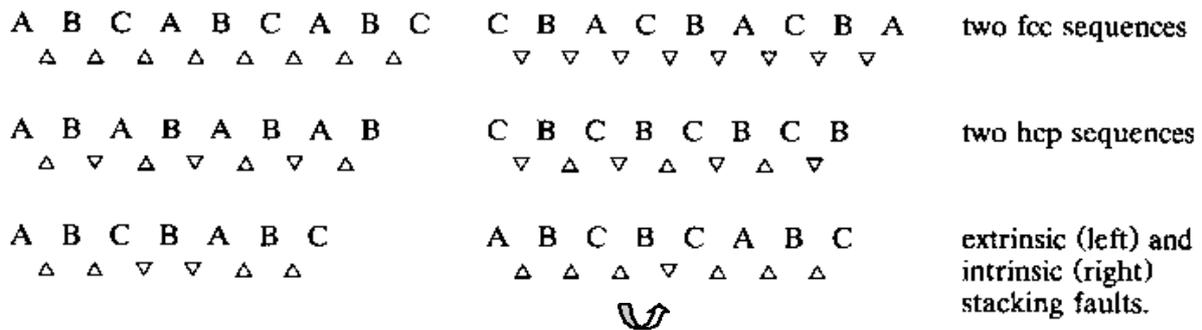
La presenza di geminazione, stacking faults, etc. determina in modo sostanziale le proprietà meccaniche (resistenza alla frattura, lavorabilità, viscosità, etc.) di metalli, leghe e plastiche, nonché le proprietà elettriche, ottiche e magnetiche di cristalli ionici e molecolari, inorganici ed organici.

Struttura ccp:	... ABCABCABCABC ...
Stacking fault:	... ABCBABCABCABC ...
	difetto estrinseco (inserzione di B)
Stacking fault:	... ABCCABCABCABC ...
	difetto intrinseco (omissione di A)

Per renderci indipendenti dalla arbitrarietà della scelta ...ABC... o ...BCA... etc., usiamo la notazione di **Shockley**:

La sequenza normale $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \dots$ viene indicata con Δ

La sequenza anomala $C \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow C \dots$ viene indicata con ∇



Da cui: Sequenze ccp (o fcc): serie di triangoli concordi

Sequenze hcp: serie di triangoli *discordi*

Difetti estrinseci: doppietto di triangoli discordi

...ABC**B**ABCABC...

Difetti intrinseci: un solo triangolo discorde

...ABC**B**CABCABC...

Geminazione:

sequenze discordi di triangoli concordi

..ABCABC**C**BCACBA...

C è il piano di geminazione

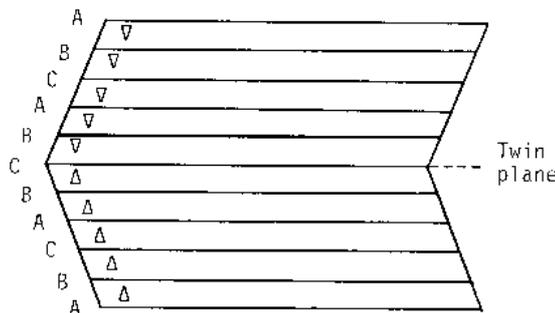
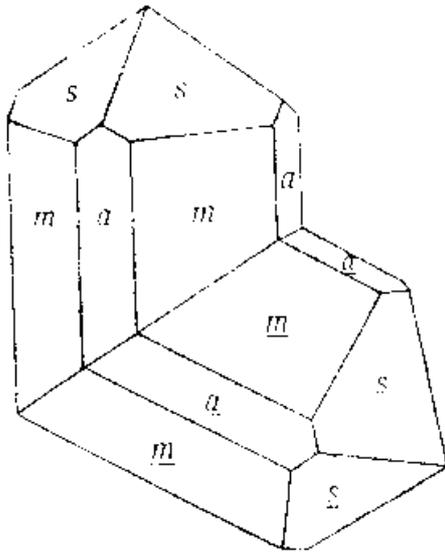


Fig. 1.18. Representation of the close-packed layers of a twinned fcc crystal indicating the atom layers 'edge on'. Notice that the stacking sequence reverses across the twin plane, such that the crystal on one side of the twin plane is a mirror reflection of the other.

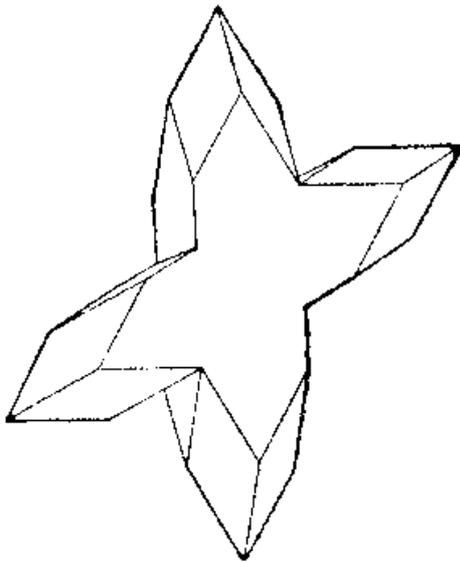
La geminazione non è possibile per sistemi hcp.



(a)

Se la dimensione dei domini coerenti (tipo ccp) in caso di poligeminazione è grande ($>1000 \text{ \AA}$), si parla di **macrogeminazione** (diversi cristalli concettualmente separabili).

Se la dimensione dei domini coerenti (tipo ccp) in caso di poligeminazione è piccola ($<100 \text{ \AA}$), si parla di **microgeminazione** (diversi cristalli contigui su scale di qualche unità di cella). Sono praticamente **sistemi disordinati**.



(c)

Per situazioni intermedie, posso avere **politipi** a diversa periodicità, o sistemi aperiodici.

Da cosa dipende la formazione e la stabilità di queste **fasi paracrystalline o difettive**?

Fondamentalmente, sono (meta)stabili per motivi cinetici. La risistemazione dei diversi strati (es. deformazione meccanica) avviene per doppio salto $B \rightarrow B$ (attraverso C)

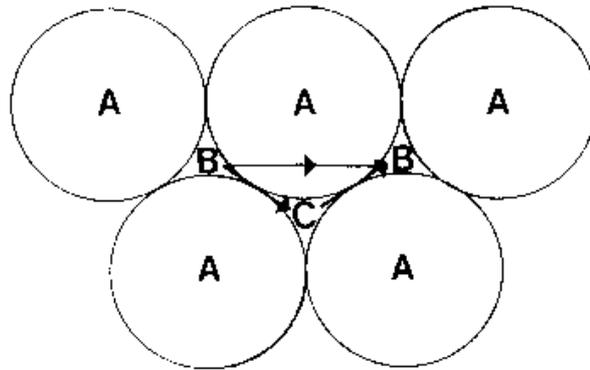


Fig. 1.19. On deformation, a B layer atom glides not in a straight line, e.g. $B \rightarrow B$ (left to right) but in two steps via a C site across the 'saddle points' between the underlying A layer atoms, i.e. $B \rightarrow C$ (first step), $C \rightarrow B$ (second step).

La scelta hcp - ccp è dettata da (complessi) motivi termodinamici, che tengono in considerazione i secondi (e terzi,...) primi vicini.

La trasformazione $ccp \Leftrightarrow hcp$ a 25° del cobalto, seppur reversibile, genera fasi contaminate da stacking faults.

Nella lega bronzo (Cu,Zn), la probabilità di stacking faults e di geminati aumenta col contenuto percentuale di zinco.

Energia di stacking faults ($mJ m^{-2}$): incremento energetico (per unità di area) dovuto all'introduzione di un singolo difetto di impilamento.

Bassa Energia di stacking fault \Leftrightarrow Alta probabilità di difetti.

- Per un bronzo al 30% in Cu, vale $30 mJ m^{-2}$,
- Con questo valore, quasi tutti i grani (cristalli) del materiale contengono difetti o geminati.

Spesso fenomeni di geminazione o difetti vari modificano le proprietà ottiche dei materiali. In petrografia e mineralogia ciò aiuta il riconoscimento per fenomeni di diffrazione ed interferenza di luce visibile.