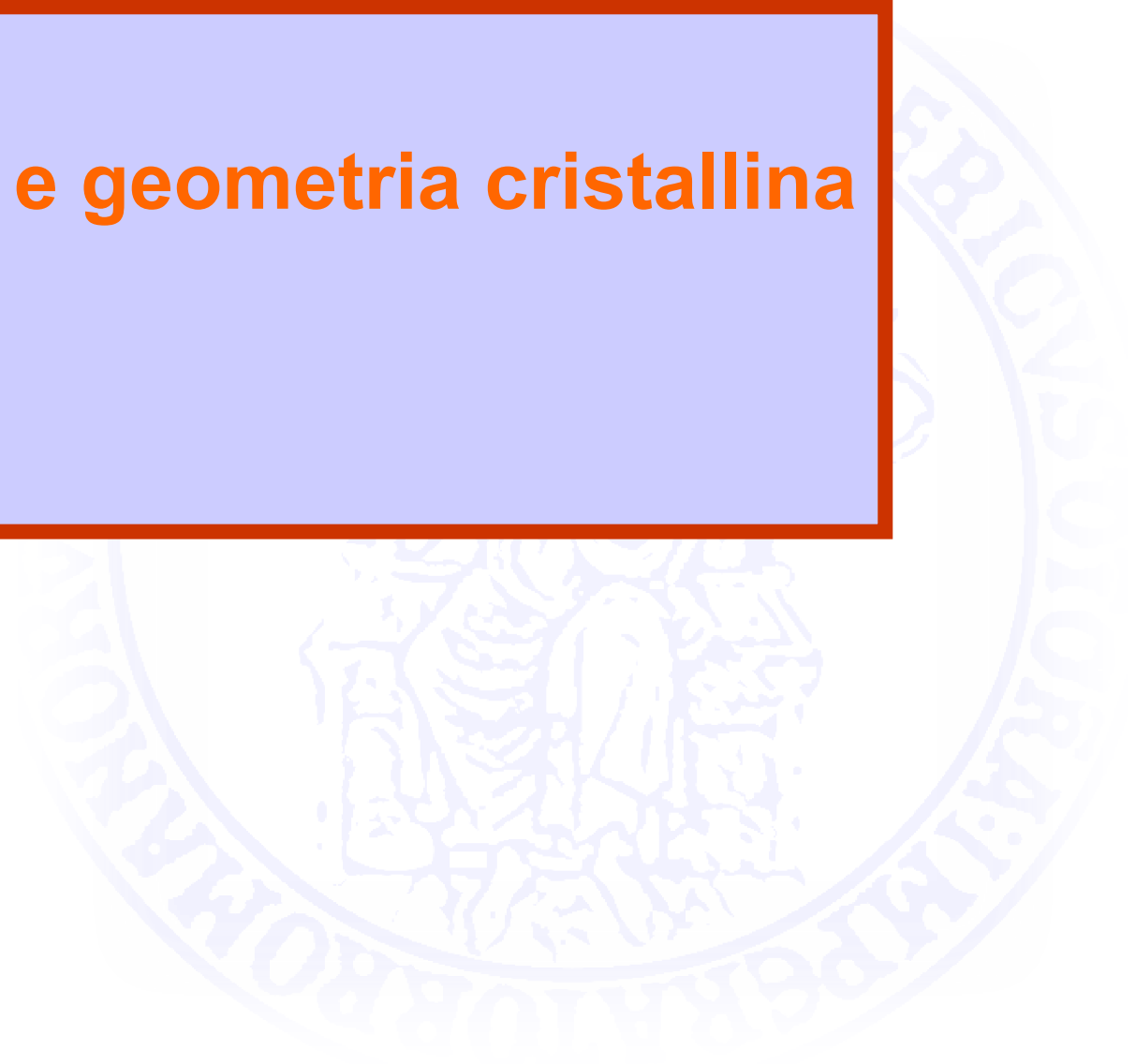
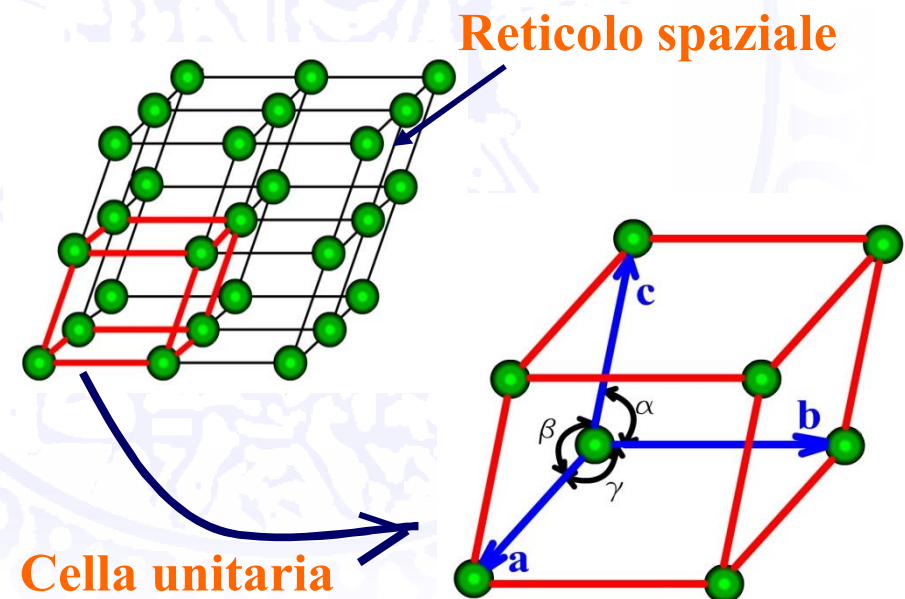


# Struttura e geometria cristallina



## RETICOLO SPAZIALE E CELLE UNITARIE

- É Gli atomi, disposti in configurazioni ripetitive 3D, con ordine a lungo raggio (LRO), danno luogo alla *struttura cristallina*
- É Le proprietà dei solidi dipendono dalla struttura cristallina e dalla forza di legame
- É Una rete immaginaria di linee, con atomi all'intersezione delle linee, che rappresentano la disposizione degli atomi, è detto *reticolo spaziale*
- É La *cella unitaria* è quel blocco di atomi che si ripete per formare il reticolo spaziale
- É I materiali con disposizione di ordine a corto raggio sono detti *materiali amorfi*



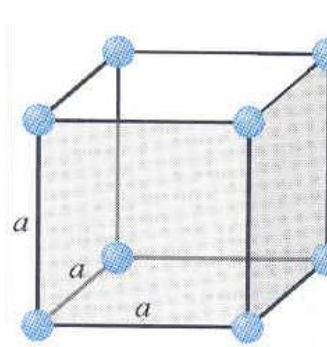
# SISTEMI CRISTALLINI E RETICOLI DI BRAVAIS

- É Solo sette diversi tipi di celle unitarie sono necessarie per formare tutti i reticoli (cubico, tetragonale, ortorombico, romboedrico, esagonale, monoclino, triclino)
- É In accordo con Bravais (1811-1863), 14 celle unitarie possono descrivere tutte le possibili reti di reticolo cristallino
- É I quattro tipi fondamentali di celle unitarie sono:
- **Semplice**
  - **A corpo centrato**
  - **A facce centrate**
  - **A basi centrate**

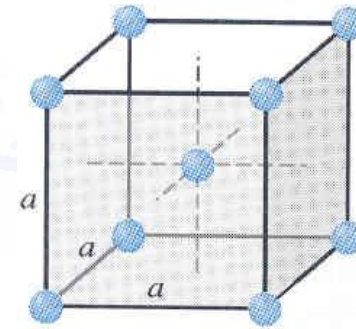
# TIPI DI CELLE UNITARIE

## É Cella unitaria cubica

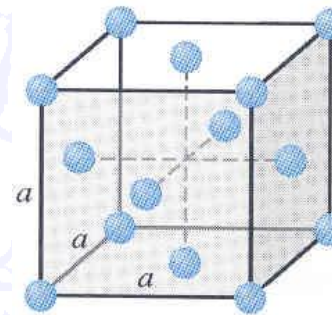
- $a = b = c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



**Semplice**



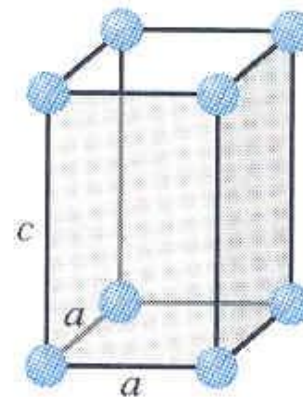
**A corpo centrato**



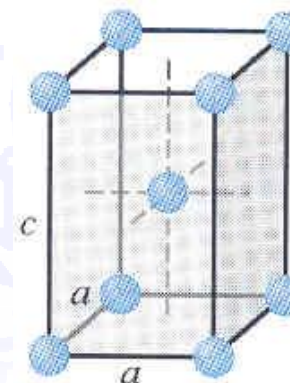
**A facce centrate**

## É Tetragonale

- $a = b \neq c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



**Semplice**

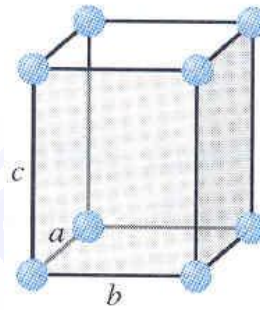


**A corpo centrato**

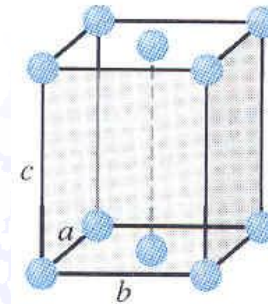
# TIPI DI CELLE UNITARIE

## É Ortorombica

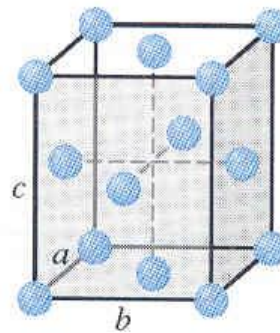
- $a \neq b \neq c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



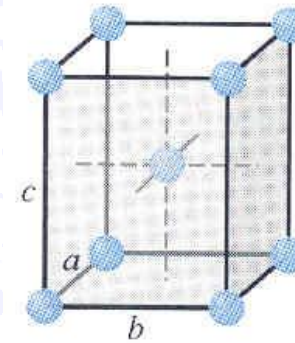
Semplice



A basi centrate



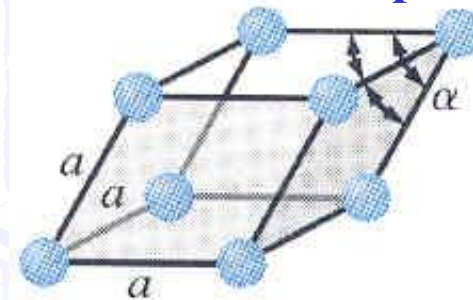
A facce centrate



A corpo centrato

## É Romboedrica

- $a = b = c$
- $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

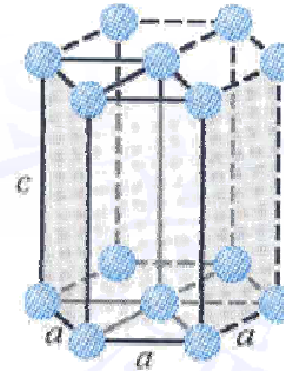


Semplice

# TIPI DI CELLE UNITARIE

## É Esagonale

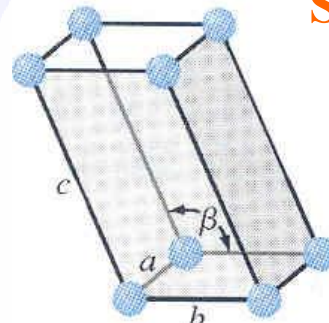
- $a = b \neq c$
- $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$



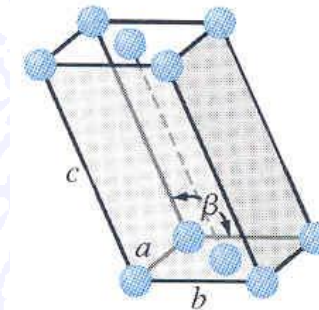
Semplice

## É Monoclina

- $a \neq b \neq c$
- $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta \neq 90^\circ$



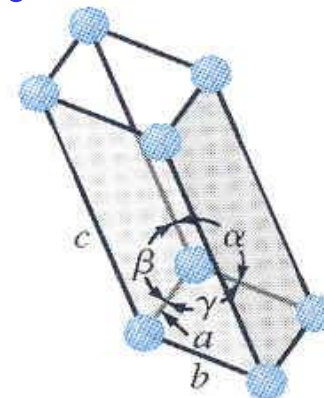
Semplice



A basi centrate

## É Triclina

- $a \neq b \neq c$
- $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

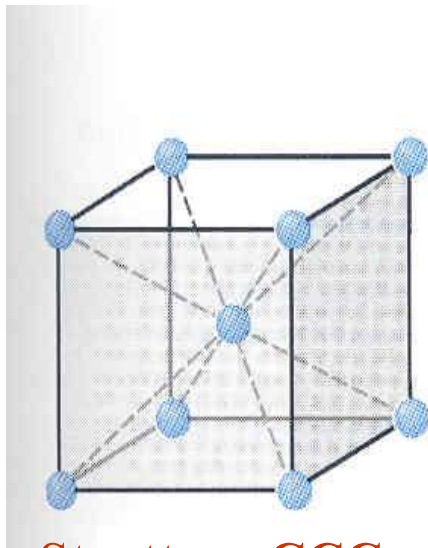


Semplice

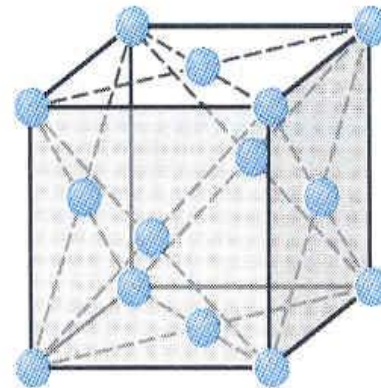
# PRINCIPALI STRUTTURE CRISTALLINE METALLICHE

É Il 90% dei metalli ha struttura cristallina Cubica a Corpo Centrato (CCC), Cubica a Facce Centrate (CFC) o Esagonale Compatta (EC)

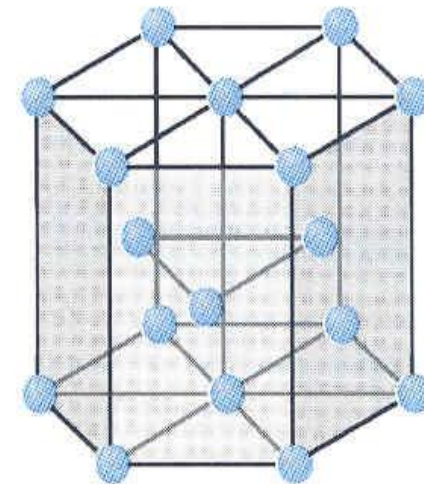
É La struttura EC è la versione più densa della semplice struttura cristallina esagonale



**Struttura CCC**



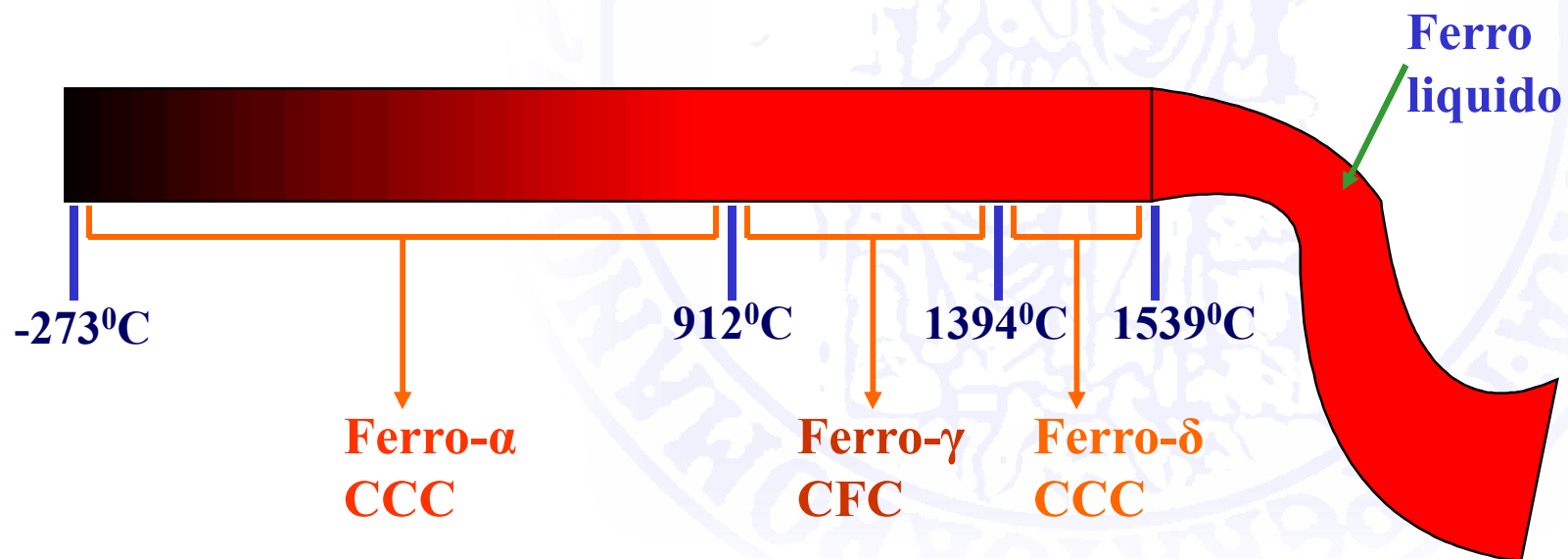
**Struttura CFC**



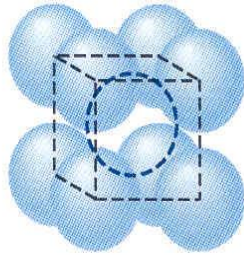
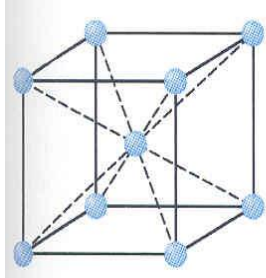
**Struttura EC**

## POLIMORFISMO O ALLOTROPIA

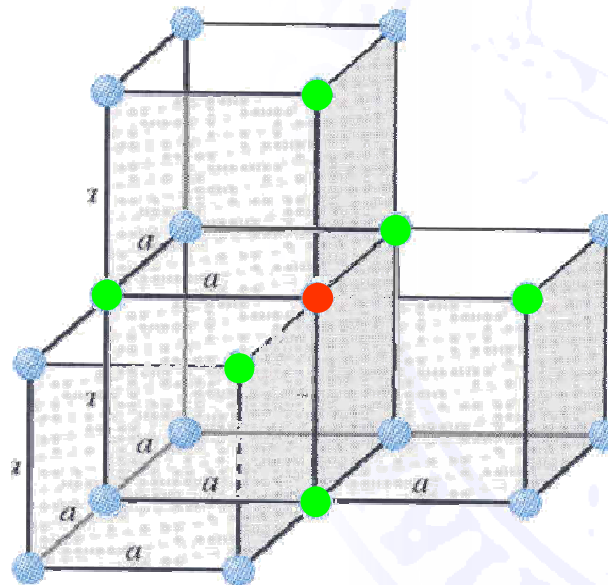
- É I metalli esistono in più forme cristalline. Questo è detto polimorfismo o allotropia
- É La temperatura e la pressione provocano cambiamenti nelle forme cristalline
- É Esempio: Il ferro esiste sia nella forma CCC che CFC in funzione della temperatura



# NUMERO DI COORDINAZIONE E FATTORE DI IMPACCHETTAMENTO



Il termine numero di coordinazione viene utilizzato per indicare il numero di atomi direttamente adiacenti ad un singolo atomo, nell'ambito di una definita struttura cristallina



**Numero di coordinazione: 6**

**Fattore di impacchettamento atomico =  $\frac{\text{Volume di atomi nella cella unitaria}}{\text{Volume di cella unitaria}}$**

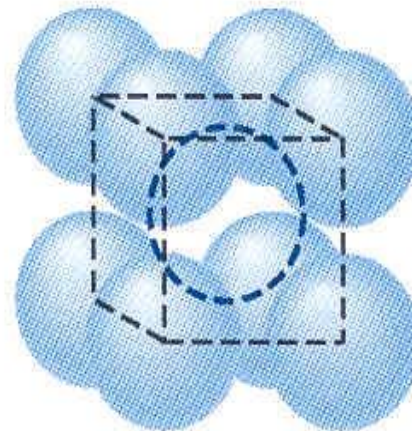
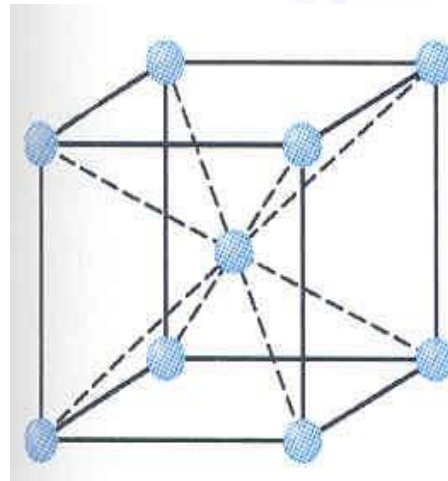
# STRUTTURA CUBICA A CORPO CENTRATO (CCC)

É Rappresentata da un atomo ad ogni spigolo di un cubo ed uno al centro del cubo

É Ogni atomo ha 8 atomi vicini, quindi il *numero di coordinazione* è 8

É Esempi :

- Cromo ( $a = 0.289 \text{ nm}$ )
- Ferro ( $a = 0.287 \text{ nm}$ )
- Sodio ( $a = 0.429 \text{ nm}$ )



# STRUTTURA CUBICA A CORPO CENTRATO (CCC)

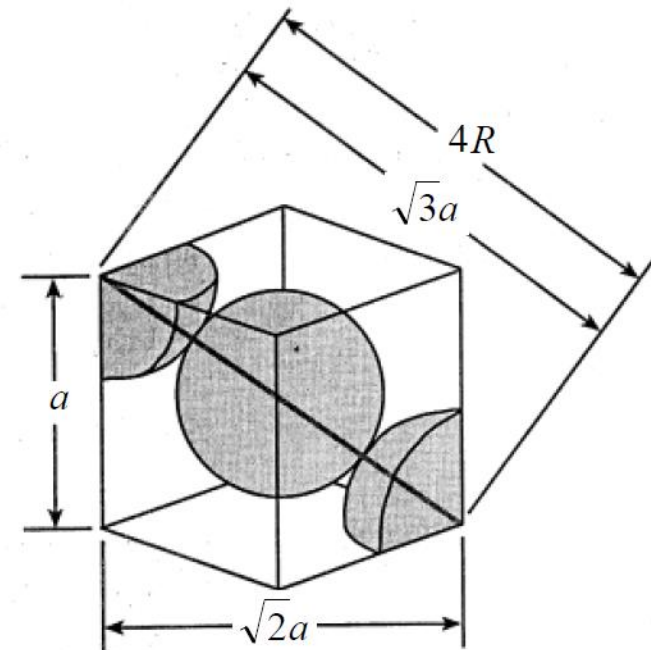
É Ogni cella unitaria ha  $8 \cdot (1/8)$  di atomo) atomi agli spigoli e 1 atomo al centro

É Quindi, ogni cella unitaria ha

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

É Gli atomi sono in contatto tra loro lungo la diagonale del cubo; quindi, la costante di reticolo è:

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$



Fattore di impacchettamento atomico:  $\frac{2 \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{2 \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0.68$

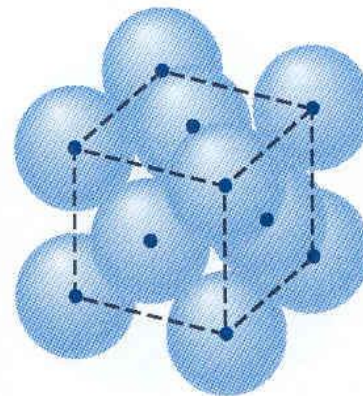
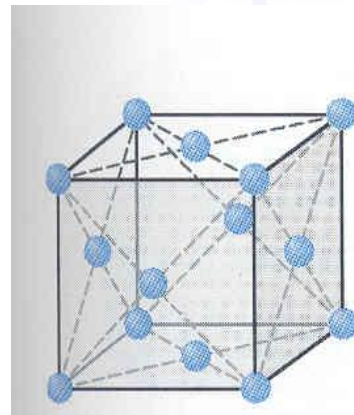
# STRUTTURA CUBICA A FACCE CENTRATE (CFC)

É Rappresentata come un singolo atomo ad ogni spigolo del cubo ed uno al centro di ogni faccia del cubo

É Ogni atomo ha 12 atomi vicini, quindi il *numero di coordinazione* è 12

É Esempi :

- Alluminio ( $a = 0.405 \text{ nm}$ )
- Oro ( $a = 0.408 \text{ nm}$ )



## STRUTTURA CUBICA A FACCE CENTRATE (CFC)

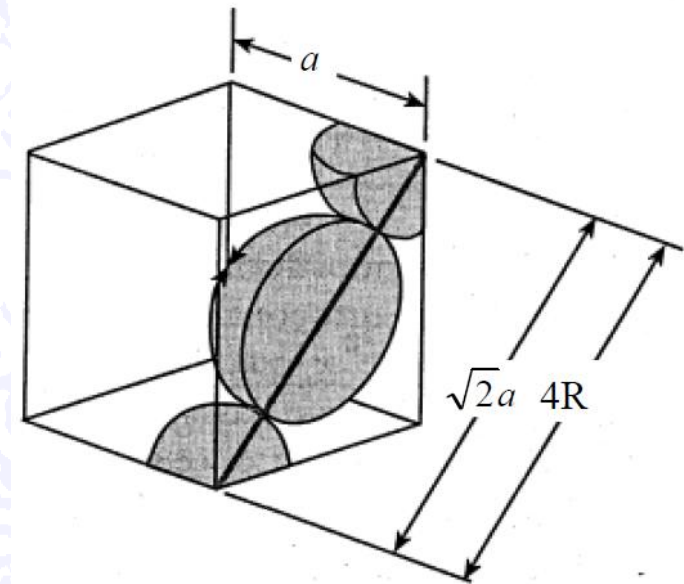
É Ogni cella unitaria ha  $8 \cdot (1/8)$  di atomo) atomi agli spigoli e  $6 \cdot (1/2)$  di atomo) al centro delle sei facce

É Quindi, ogni cella unitaria ha

$$(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4 \text{ atomi}$$

É Gli atomi sono in contatto tra loro lungo la diagonale della faccia del cubo; quindi, la costante di reticolo è:

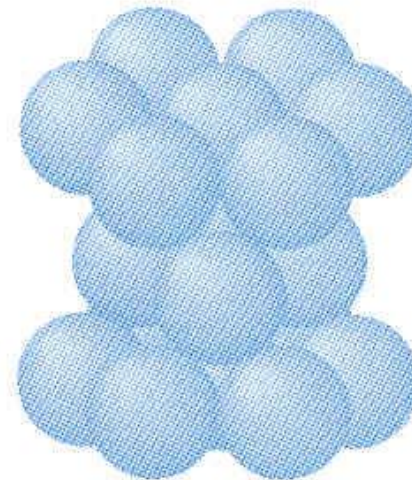
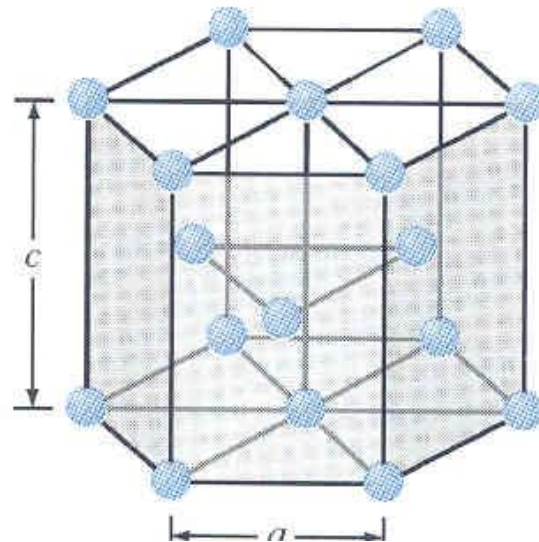
$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$$



Fattore di impacchettamento atomico:  $\frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = 0.74$

## STRUTTURA ESAGONALE COMPATTA (EC)

- É La struttura EC è rappresentata da un atomo in ognuno dei 12 angoli di un prisma esagonale, 2 atomi sulla faccia superiore ed inferiore e 3 atomi all'interno tra la faccia superiore ed inferiore
- É Gli atomi possiedono maggiore APF avendo una struttura EC anzichè una semplice struttura esagonale
- É Il numero di coordinazione è 12,  $APF = 0.74$

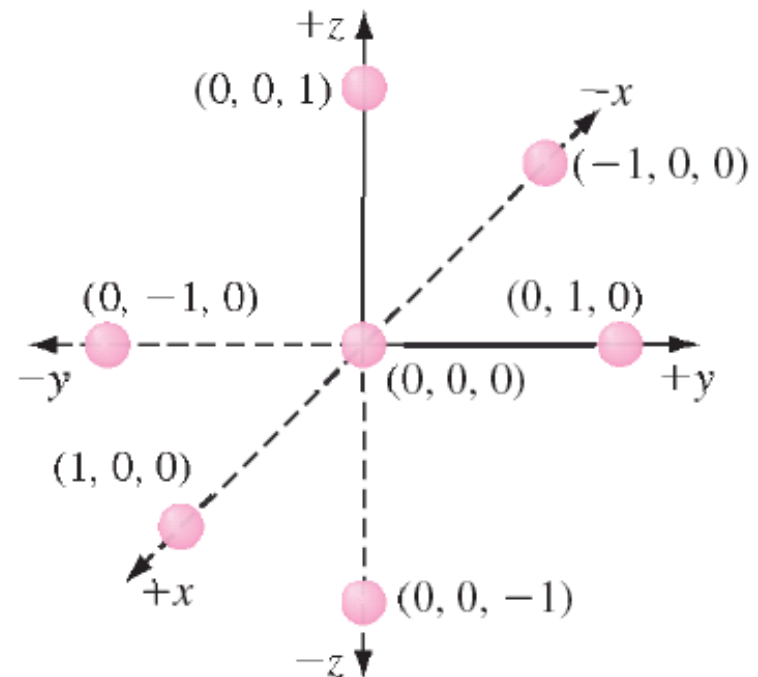


# POSIZIONI ATOMICHE NELLE CELLE UNITARIE CUBICHE

É Il **sistema di coordinate cartesiane** è usato per individuare gli atomi

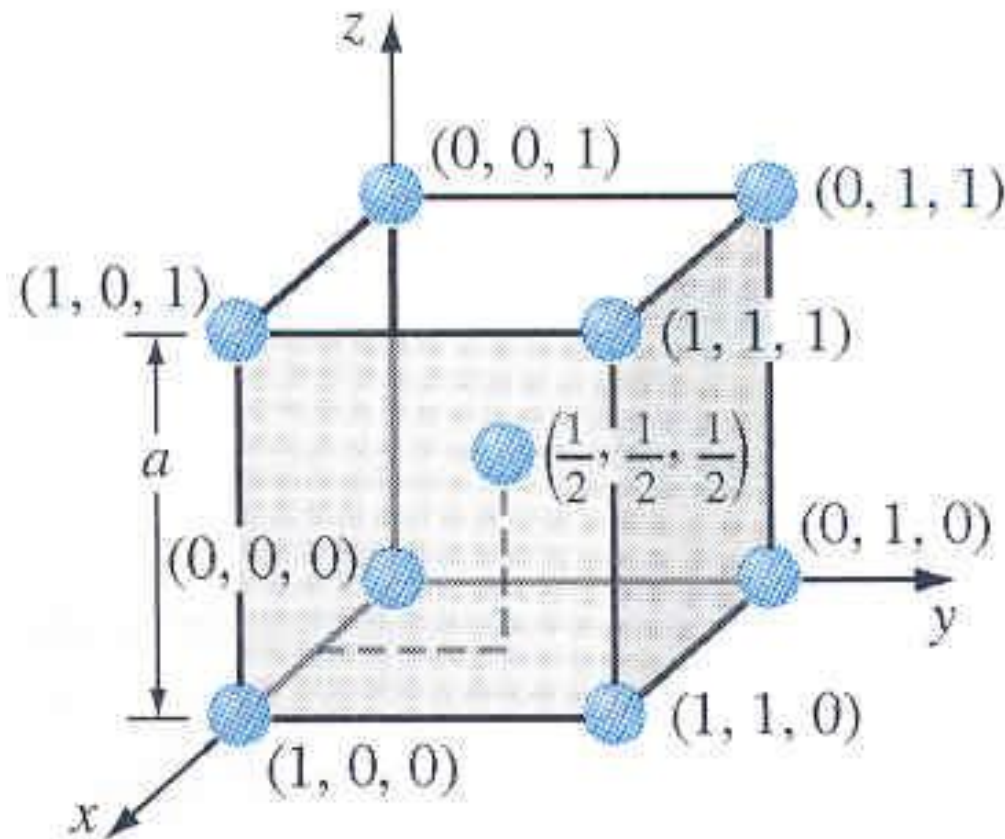
É In una cella unitaria cubica

- l'asse  $x$  è la direzione che esce dal foglio
- l'asse  $y$  è la direzione verso destra
- l'asse  $z$  è la direzione verso l'alto
- le direzioni negative sono in direzione opposta a quelle positive



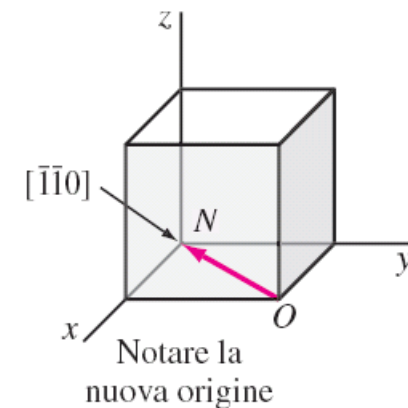
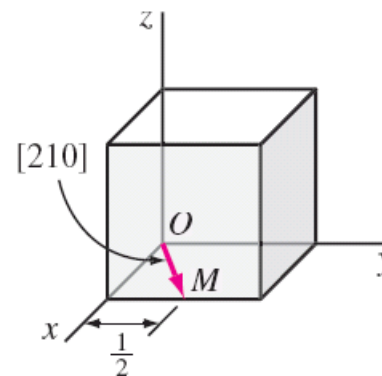
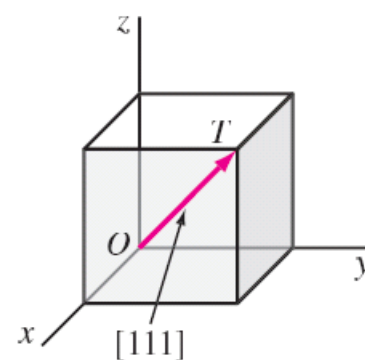
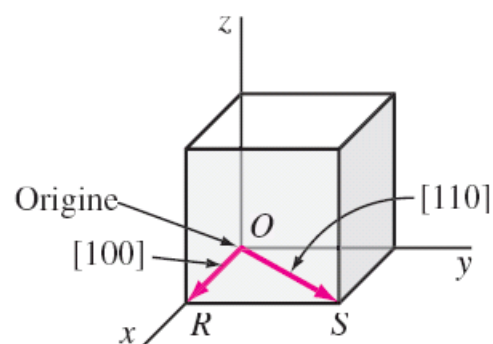
# POSIZIONI ATOMICHE NELLE CELLE UNITARIE CUBICHE

**Le posizioni atomiche sono individuate utilizzando le distanze unitarie lungo gli assi**

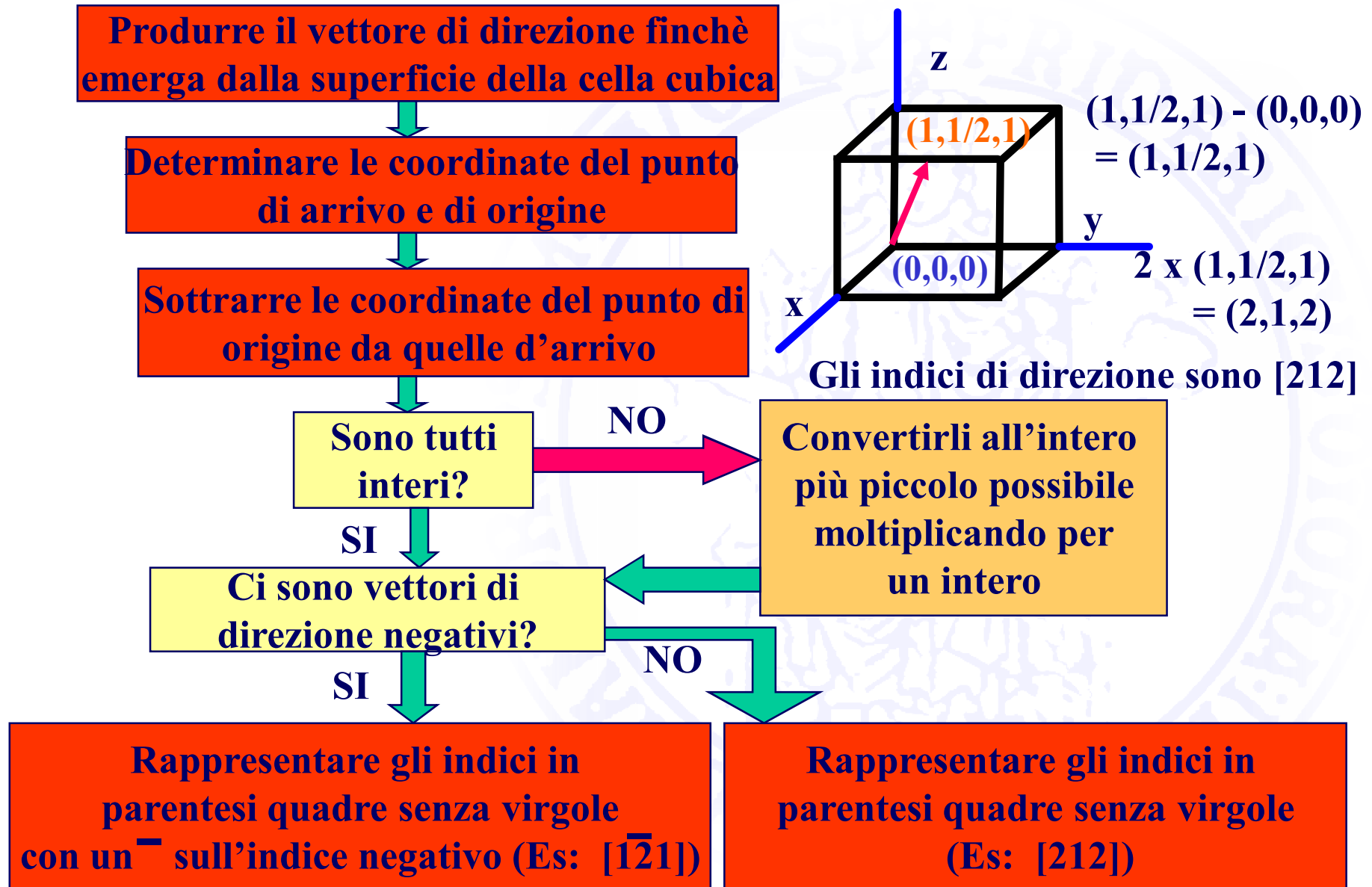


## DIREZIONI NELLE CELLE UNITARIE CUBICHE

- É Spesso nei reticoli cristallini è necessario far riferimento a specifiche direzioni: ciò è particolarmente importante per i metalli e le leghe con proprietà che variano con l'orientazione cristallografica
- É Nei cristalli cubici, gli *indici di direzione* sono componenti di vettori di direzione scomposti lungo ciascun asse, ridotti ai minori interi
- É Gli indici di direzione sono *coordinate di posizione* di cella unitaria dove il vettore di direzione emerge dalla superficie della cella, convertita ad interi



# INDICI DI DIREZIONE - PROCEDURA



## FAMIGLIA DI DIREZIONI EQUIVALENTI

É Direzioni parallele hanno gli stessi indici di direzione

É Due direzioni sono cristallograficamente equivalenti se la distanza tra gli atomi lungo di esse è la stessa  $\Rightarrow$  famiglia di direzioni equivalenti

Per esempio, le seguenti linee degli spigoli del cubo, sia nella struttura CCC che in quella CFC, sono direzioni cristallograficamente equivalenti:

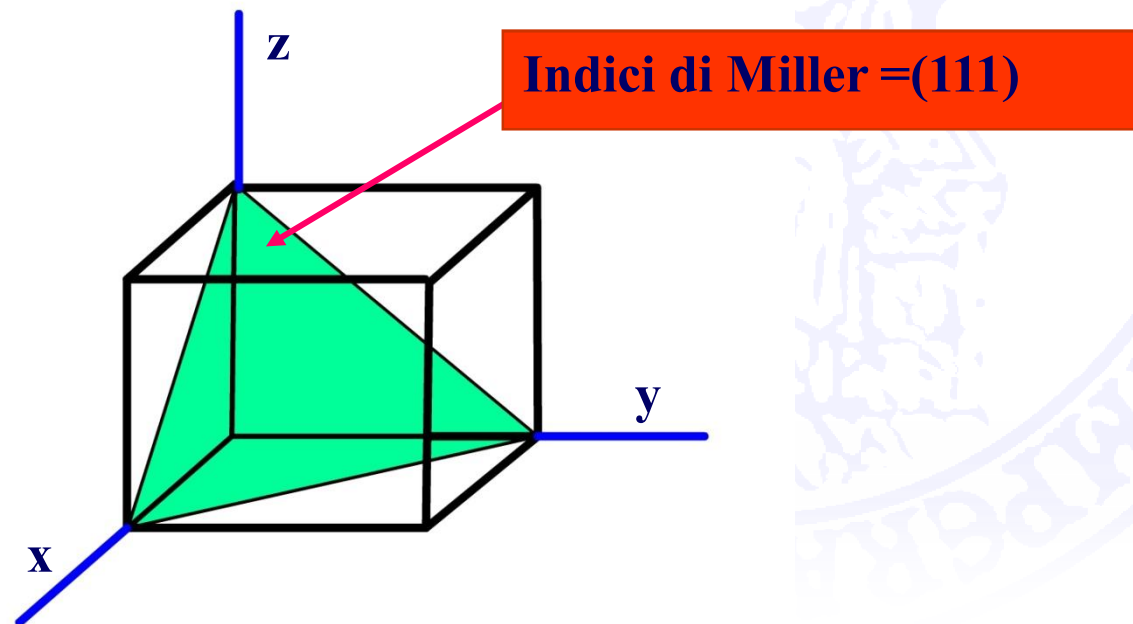
$$[100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}] \equiv \langle 100 \rangle$$

Usata per indicare collettivamente le direzioni corrispondenti agli spigoli di un cubo; altre famiglie di direzioni sono le diagonali del cubo  $\langle 111 \rangle$  e le diagonali delle facce del cubo  $\langle 110 \rangle$

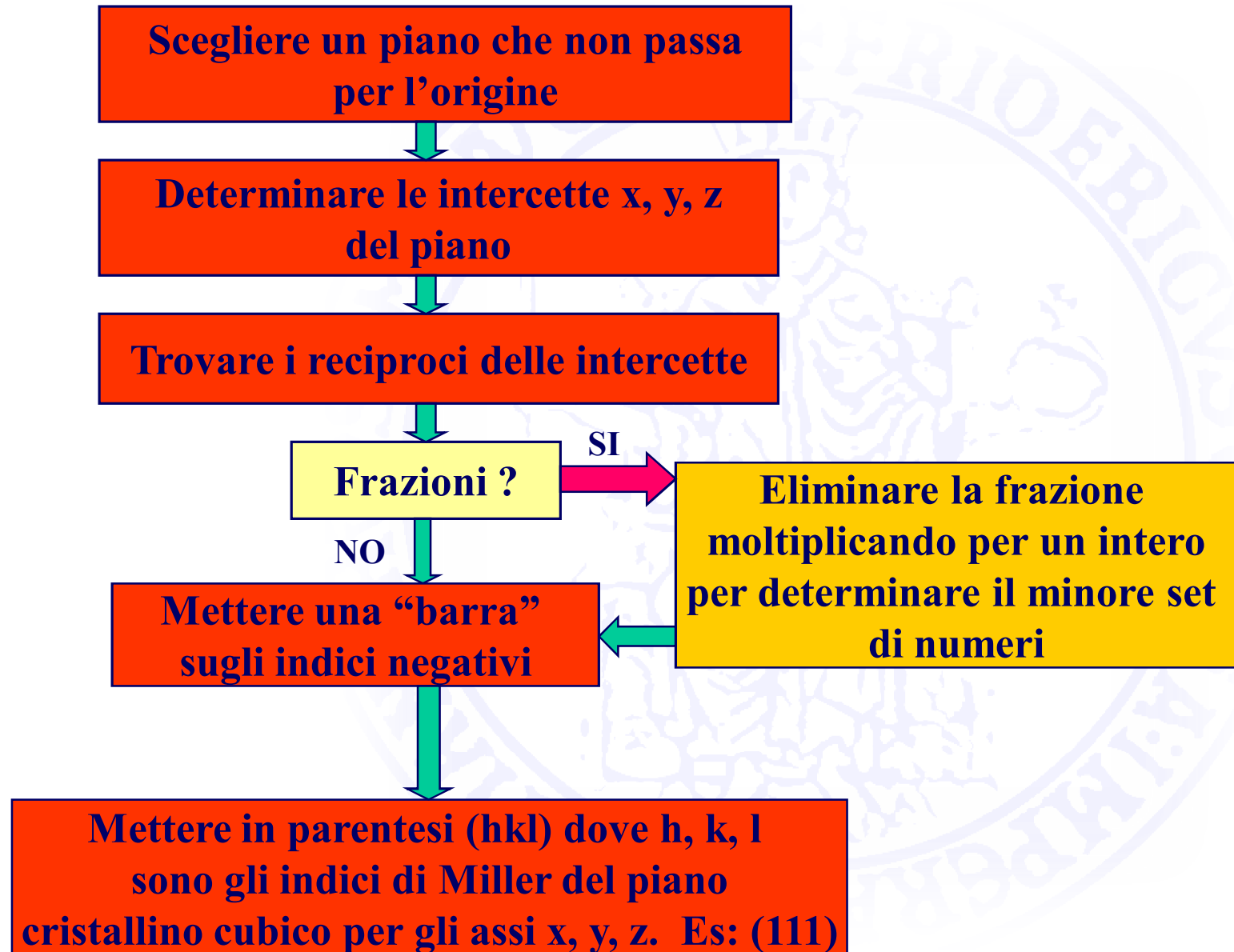
## INDICI DI MILLER

É Gli **indici di Miller** vengono utilizzati per riferirsi a piani di atomi di uno specifico reticolo cristallino

É Sono i reciproci delle frazioni delle intercette del piano con gli assi cristallografici x, y, z dei tre spigoli non paralleli della cella cubica unitaria



# INDICI DI MILLER - PROCEDURA



## FAMIGLIA DI PIANI

É Piani paralleli hanno gli stessi indici di Miller

**Quindi se il piano cristallografico che stiamo considerando passa per l'origine, il piano deve essere spostato nella stessa cella elementare parallelamente a se stesso, in una posizione equivalente**

É Due piani sono cristallograficamente equivalenti se la densità atomica planare su di essi è la stessa  $\Rightarrow$  famiglia di piani equivalenti

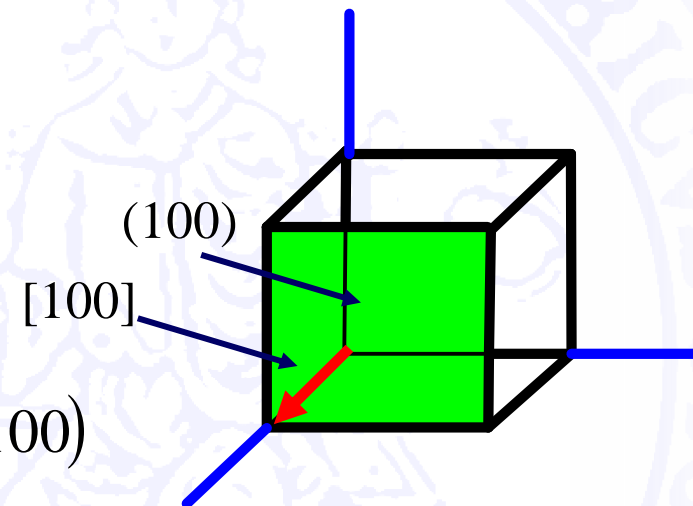
**Per esempio, i piani delle superfici delle facce delle celle CCC e CFC sono cristallograficamente equivalenti:**

$$(100), (010), (001) \equiv \{100\}$$

## INDICI DI MILLER - RELAZIONE

É Per il sistema cubico, gli indici di direzione di una direzione perpendicolare ad un piano cristallografico sono gli stessi degli indici di Miller di quel piano.

É Esempio:



la direzione  $[100]$  è perpendicolare al piano  $(100)$

É La distanza interplanare tra piani paralleli vicini con gli stessi indici di Miller è data da:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

## DENSITÀ DI VOLUME

É Densità di volume del metallo =  $\rho_v = \frac{\text{Massa della cella unitaria}}{\text{Volume della cella unitaria}}$

É Esempio : il rame (CFC) ha massa atomica 63.54 g/mol e raggio atomico pari a 0.1278 nm.

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 0.1278 \text{ nm}}{\sqrt{2}} = 0.361 \text{ nm}$$

$$\text{Volume di cella unitaria} = V = a^3 = (0.361 \text{ nm})^3 = 4.7 \times 10^{-29} \text{ m}^3$$

La cella unitaria CFC ha 4 atomi

$$\text{Massa di cella unitaria} = m = \frac{(4 \text{ atomi})(63.54 \text{ g/mol})}{6.02 \times 10^{23} \text{ atomi/mol}} \left( \frac{10^{-6} \text{ Mg}}{\text{g}} \right) = 4.22 \times 10^{-28} \text{ Mg}$$

$$\rho_v = \frac{m}{V} = \frac{4.22 \times 10^{-28} \text{ Mg}}{4.7 \times 10^{-29} \text{ m}^3} = 8.98 \frac{\text{Mg}}{\text{m}^3} = 8.98 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

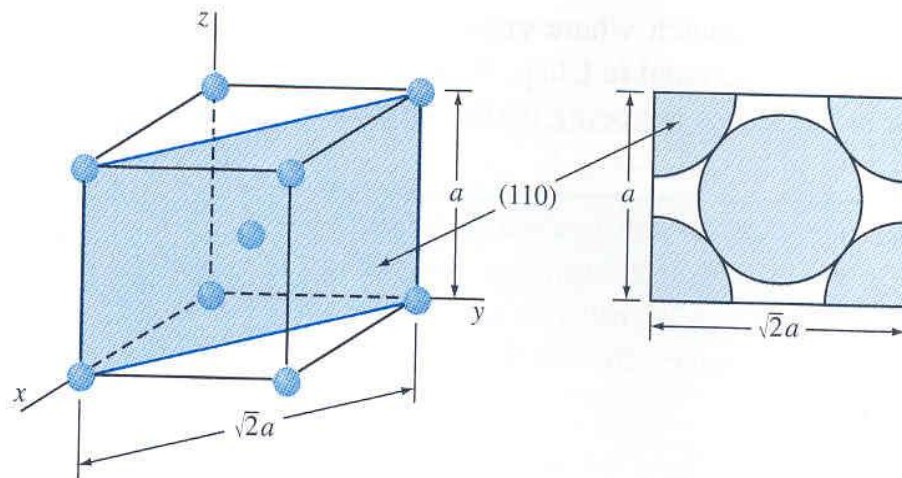
# DENSITÀ ATOMICA PLANARE

È Densità atomica planare =  $\rho_p = \frac{\text{Numero equivalente di atomi i cui centri sono intersecati dall'area in esame}}{\text{Area selezionata}}$

È Esempio : Nel ferro (CCC,  $a = 0.287\text{nm}$ ), il piano (110) interseca il centro di 5 atomi (quattro  $\frac{1}{4}$  e 1 atomo intero).

➤ Numero di atomi equivalente =  $(4 \times \frac{1}{4}) + 1 = 2$  atomi

Area del piano (110) =  $\sqrt{2}a \times a = \sqrt{2}a^2$



$$\rho_p = \frac{2}{\sqrt{2}(0.287)^2}$$

$$\frac{17.2 \text{ atomi}}{\text{nm}^2} = \frac{1.72 \times 10^{13} \text{ atomi}}{\text{mm}^2}$$

# DENSITÀ ATOMICA LINEARE

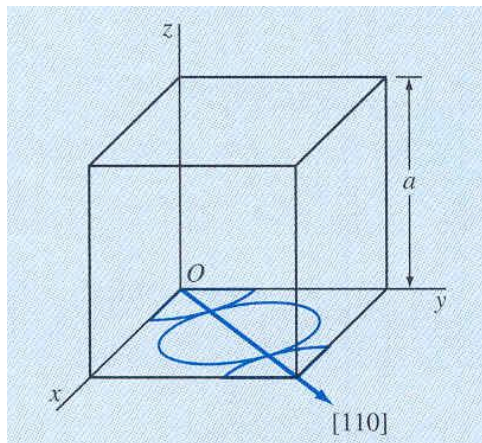
Numero di atomi i cui diametri atomici sono intersecati da una linea di lunghezza

nota in una direzione di interesse

$$\text{É Densità atomica lineare} = \rho_l = \frac{\text{Lunghezza della linea selezionata}}{\text{Lunghezza della linea selezionata}}$$

É Esempio : Per un cristallo di rame CFC ( $a = 0.361\text{nm}$ ), la direzione  $[110]$  interseca 2 semi-diametri ed un diametro intero.

➤ Quindi, interseca  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 2$  diametri atomici.



$$\text{Lunghezza di linea} = \sqrt{2} \times 0.361\text{nm}$$

$$\rho_l = \frac{2\text{atomi}}{\sqrt{2} \times 0.361\text{nm}} = \frac{3.92\text{atomi}}{\text{nm}} = \frac{3.92 \times 10^6 \text{atomi}}{\text{mm}}$$

## INDICI DI DIREZIONE - ESEMPIO

È Determinare gli indici di direzione di un dato vettore.

Le coordinate di origine sono  $(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4})$

Le coordinate di arrivo sono  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

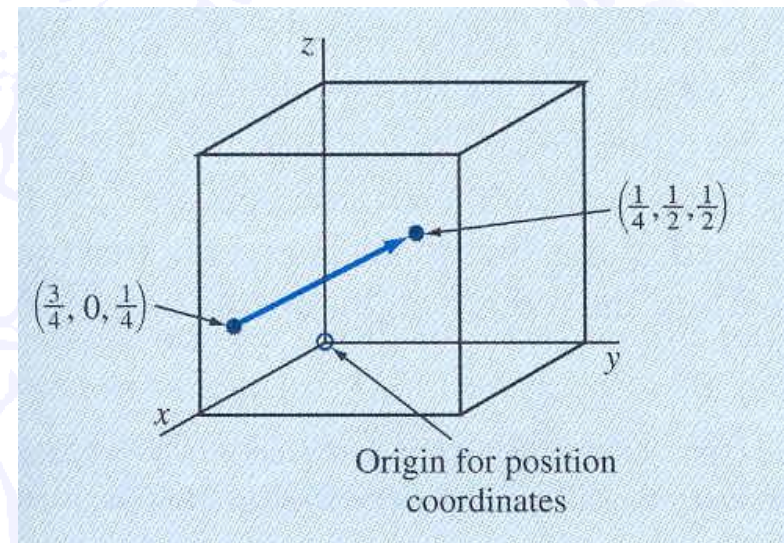
Sottraendo le coordinate di origine da quelle di arrivo:  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) - (\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}) = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$

Moltiplicando per 4 per convertire tutte le frazioni in numeri interi:

$$4 \times (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) = (-2, 2, 1)$$

Quindi, gli indici di direzione sono

$$\bar{2}21$$



## INDICI DI MILLER - ESEMPI

É Le intercette del piano con gli assi x, y, z sono 1,  $\hat{O}$  e  $\hat{O}$

É Prendendo i reciproci, si ottiene (1,0,0)

É Gli indici di Miller sono (100)

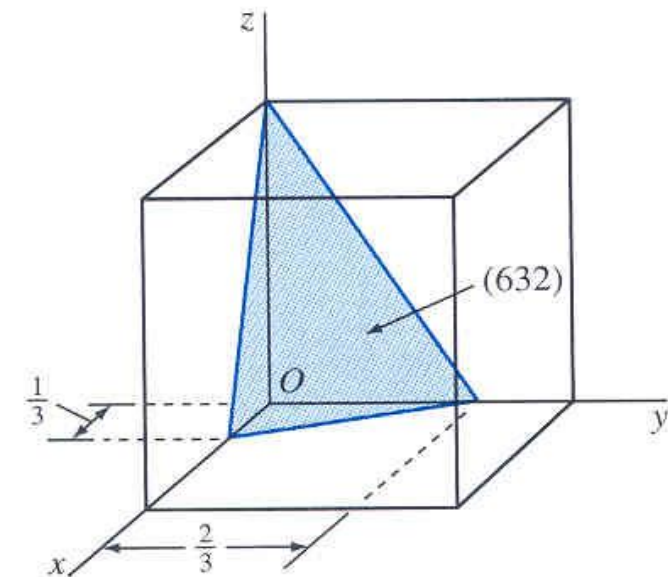
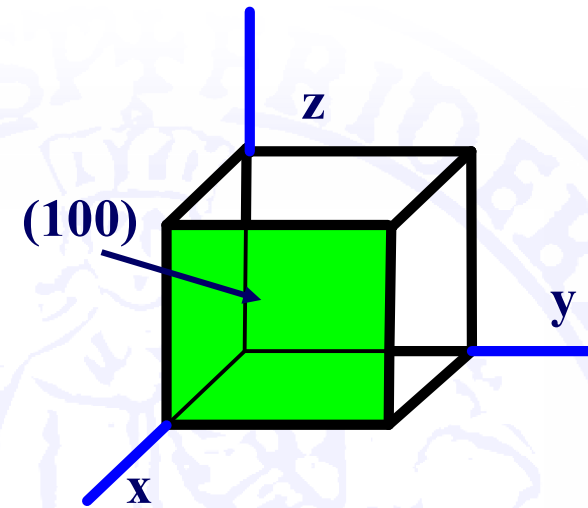
\*\*\*\*\*

É Le intercette sono  $1/3$ ,  $2/3$  e 1

É Prendendo i reciproci, si ottiene (3,  $3/2$ , 1).

É Moltiplicando per 2, si ottiene (6,3,2)

É Gli indici di Miller sono (632)

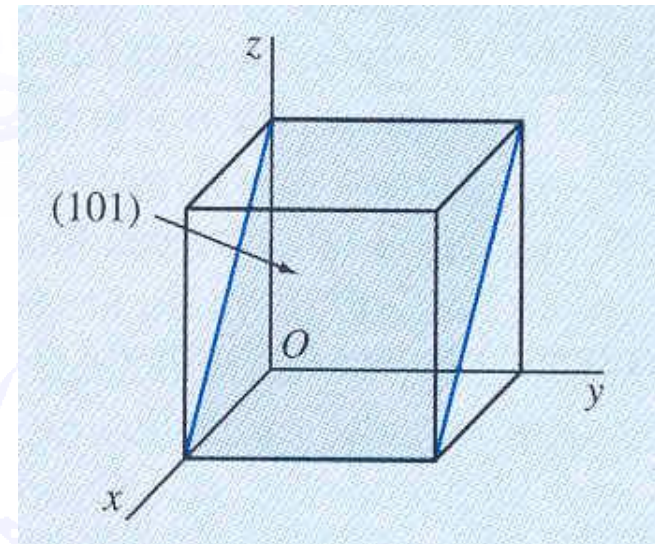


## INDICI DI MILLER - ESEMPI

É Rappresentare il piano (101)

Prendendo i reciproci degli indici, si ottiene  $(1 \hat{0} 1)$ .

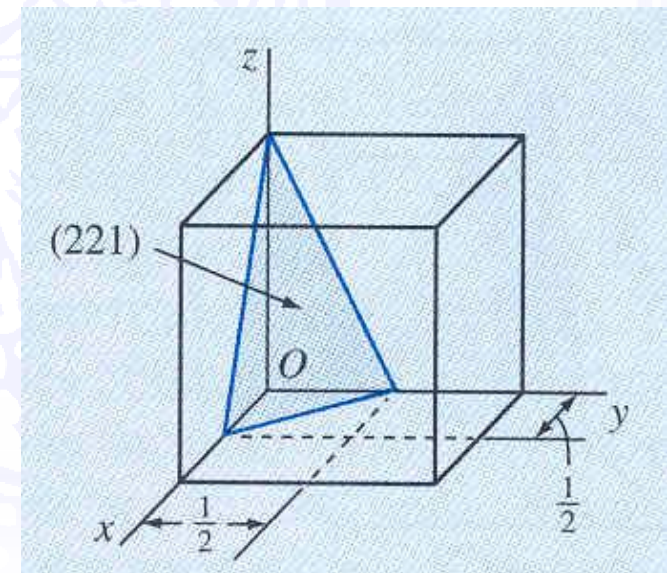
Le intercette del piano sono  $x = 1$ ,  $y = \hat{0}$  (parallelo a  $y$ ) e  $z = 1$ .



É Rappresentare il piano (2 2 1)

Prendendo i reciproci degli indici, si ottiene  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ .

Le intercette del piano sono  $x = \frac{1}{2}$ ,  $y = \frac{1}{2}$  e  $z = 1$ .



# INDICI DI MILLER - ESEMPI

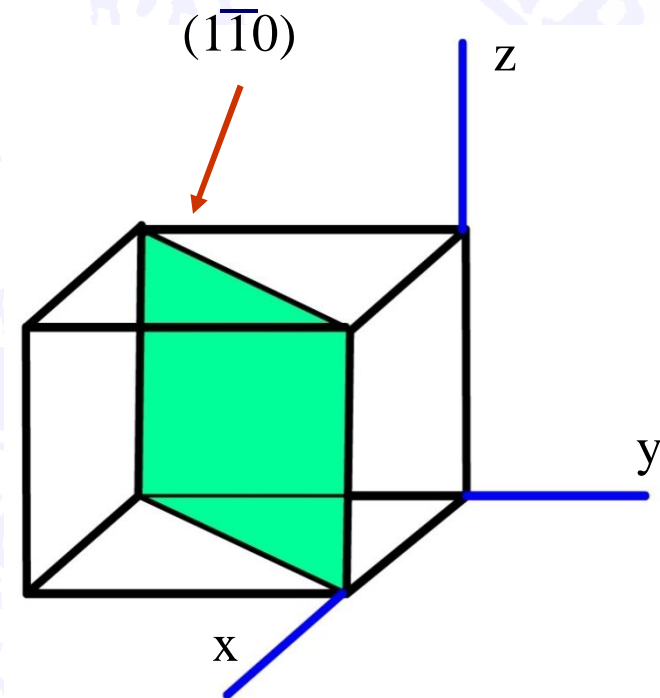
É Diagrammare il piano  $(1\bar{1}0)$

I reciproci sono  $(1, -1, \hat{O})$

Le intercette sono

$x = 1, y = -1$  e  $z = \hat{O}$  (parallela all'asse  $z$ )

Per mostrare questo piano di una singola cella unitaria, si sposta l'origine lungo la direzione negativa dell'asse  $y$  di 1 unità



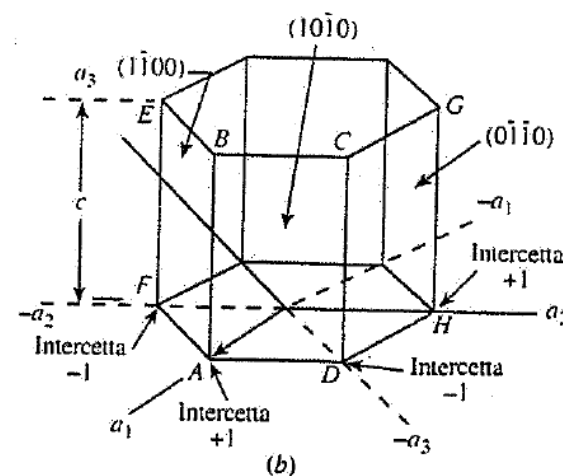
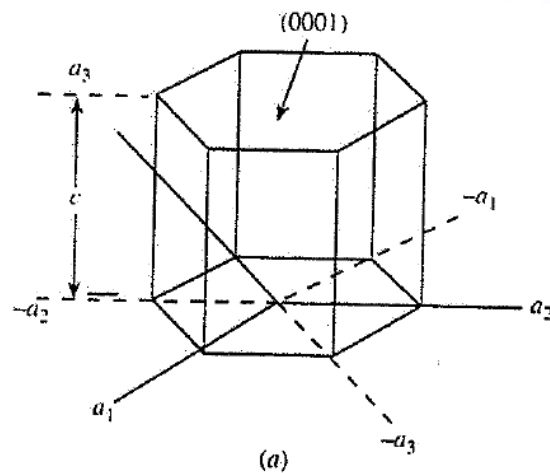
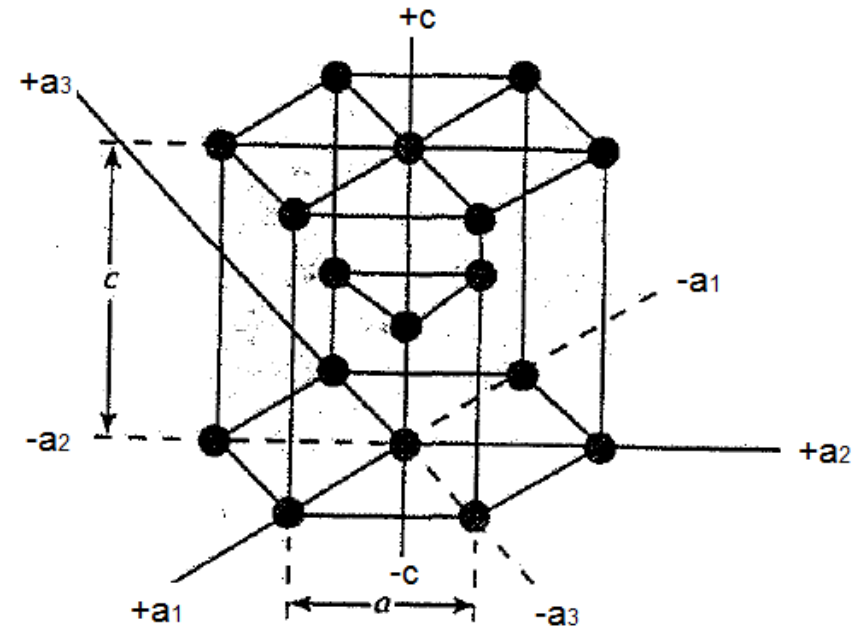
# PIANI E DIREZIONI NELLE CELLE ELEMENTARI ESAGONALI

É Piani cristallini:

si utilizzano quattro indici,  
denominati indici di Miller-  
Bravais (hkil)

NB:  $h+k=-i$

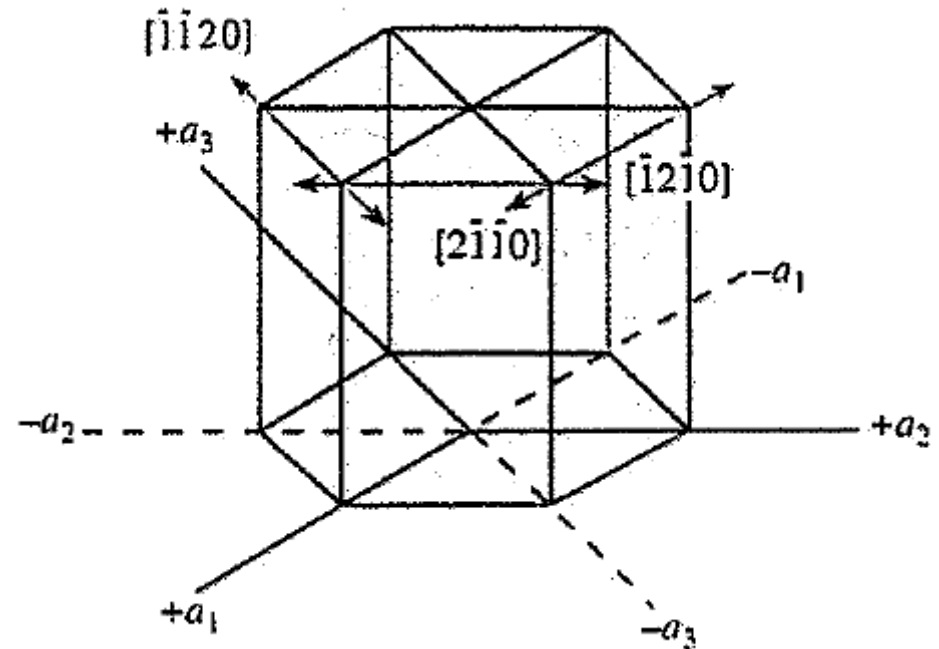
É Piani di base (a) e prismatici (b)



# PIANI E DIREZIONI NELLE CELLE ELEMENTARI ESAGONALI

É Direzioni:

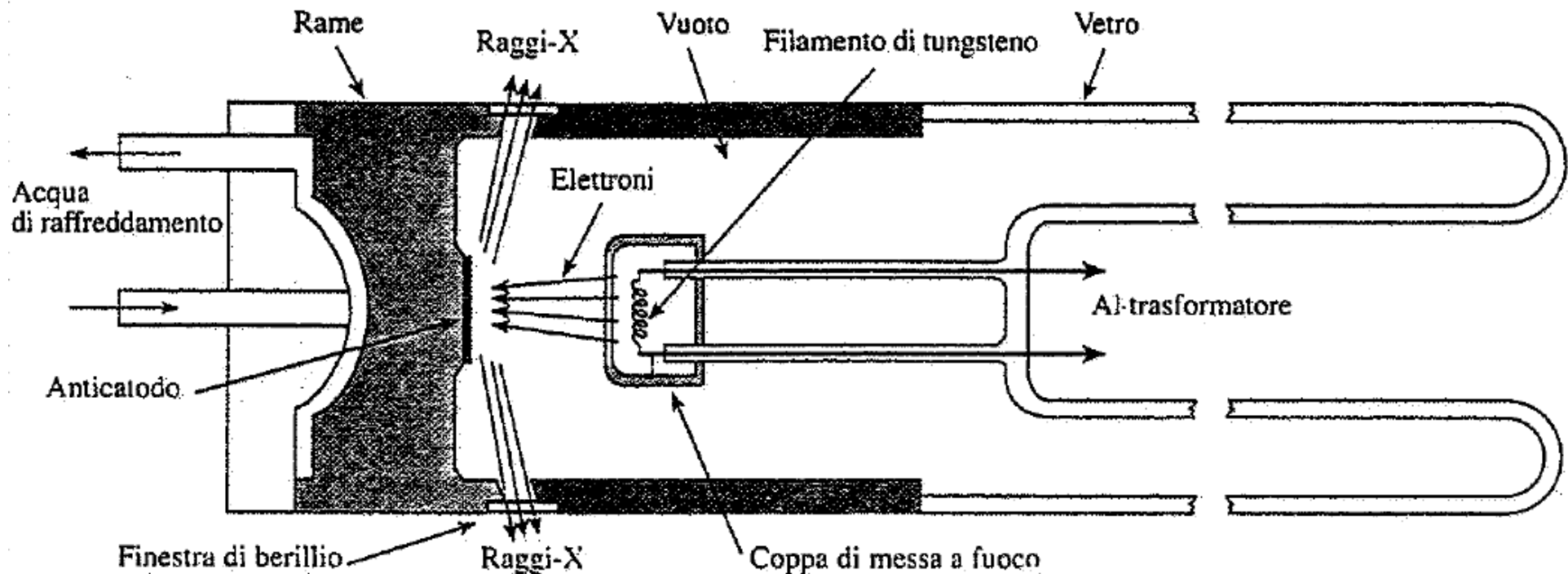
si utilizzano quattro indici  $[uv tw]$  che rappresentano le coordinate di posizione lungo le direzioni  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $c$



# ANALISI DELLA STRUTTURA CRISTALLINA

É Diffrazione dei raggi X:

Raggi X ó Lunghezza d'onda compresa tra 0.05 e 0.25 nm (valori confrontabili con le distanze tra i piani cristallini)



# ANALISI DELLA STRUTTURA CRISTALLINA

É Diffrazione dei raggi X:

Si genera un fascio rinforzato quando le varie onde che lasciano i piani sono in fase tra loro. Tale condizione si verifica se:

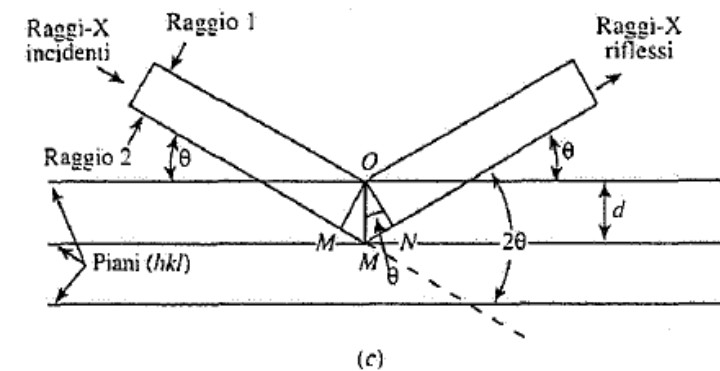
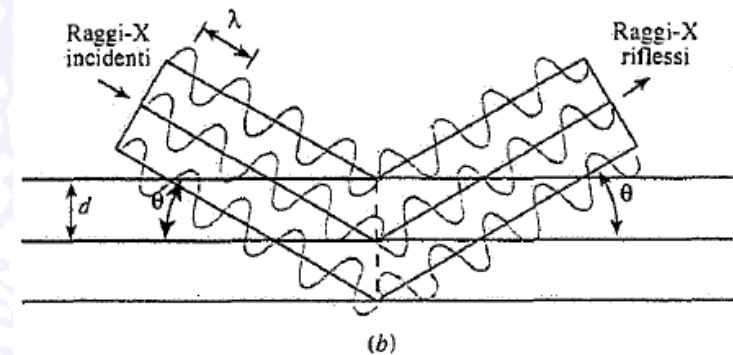
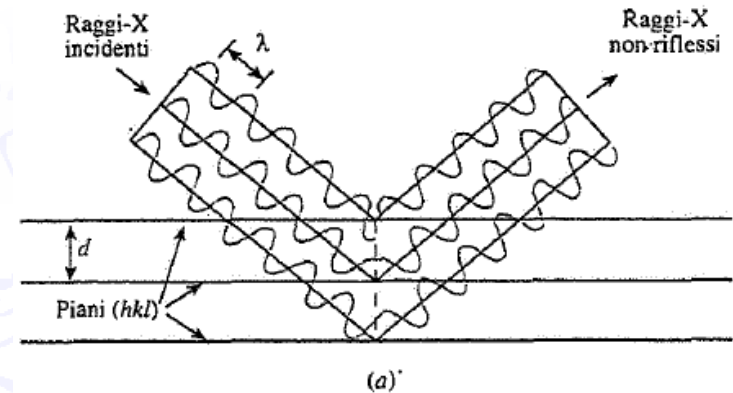
$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Legge di Bragg})$$

$n$  = ordine di diffrazione

$\lambda$  = lunghezza d'onda raggi X

$d_{hkl}$  = distanza interplanare

$\theta$  = angolo di incidenza



# ANALISI DELLA STRUTTURA CRISTALLINA

É Diffrazione dei raggi X con il metodo delle polveri

Campione ridotto in polvere, al fine di avere orientamento casuale dei cristalli

Combinando l'equazione di Bragg e l'equazione della distanza interplanare, attraverso la conoscenza dei piani principali di diffrazione per i diversi reticoli, dalla interpretazione di diagrammi di diffrazione si può risalire alla struttura cristallina

