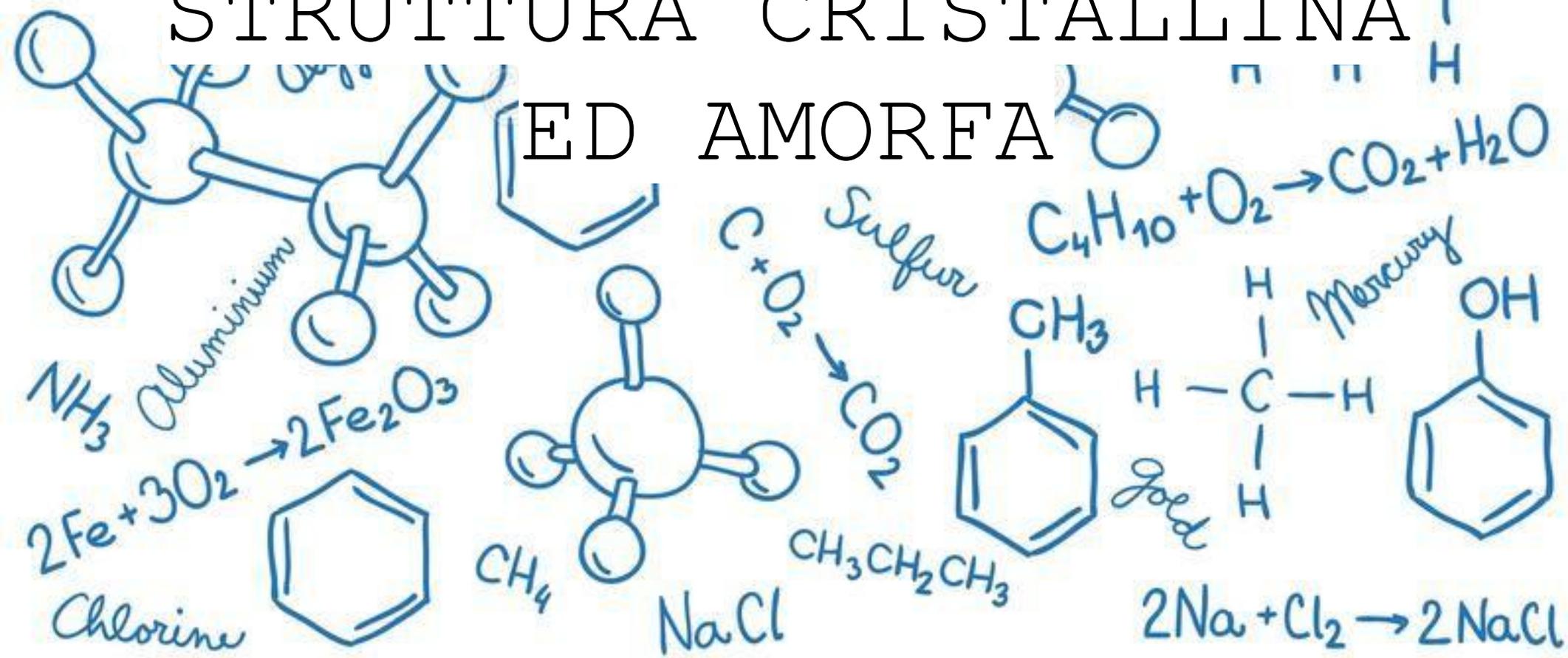


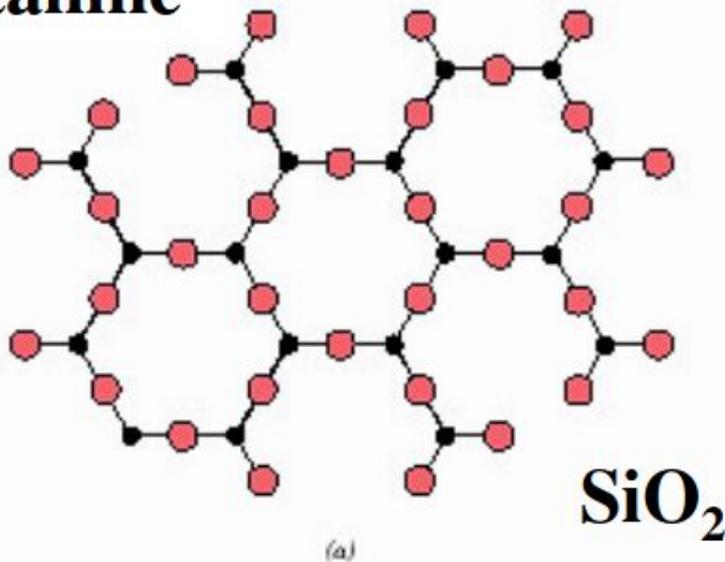
STRUTTURA CRISTALLINA ED AMORFA



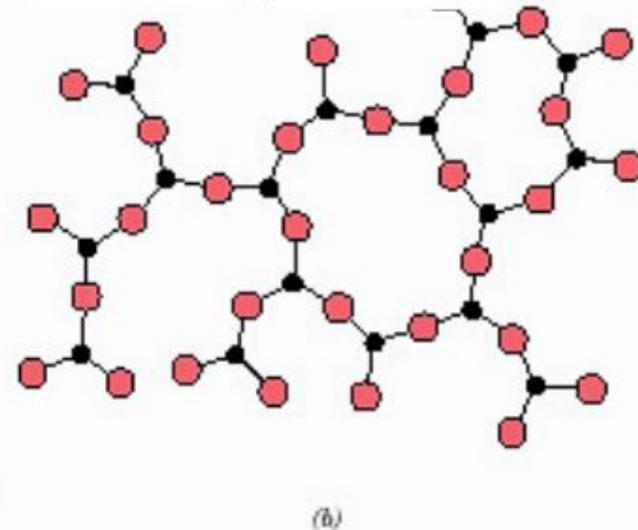
Ordine a lungo e breve raggio

- Un materiale ha **ordine a breve raggio** se la disposizione ordinata degli atomi si estende solo agli atomi più vicini (acqua, vetri, polimeri). **SRO Short Ray Order**
- Un materiale ha **ordine a lungo raggio** se la disposizione ordinata degli atomi **si ripete periodicamente in tutto il materiale** (struttura cristallina) LRO Long Ray Order

Crystalline



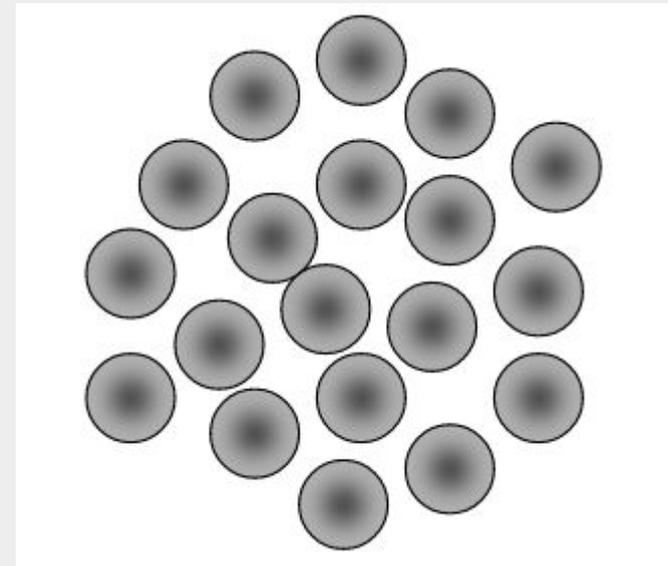
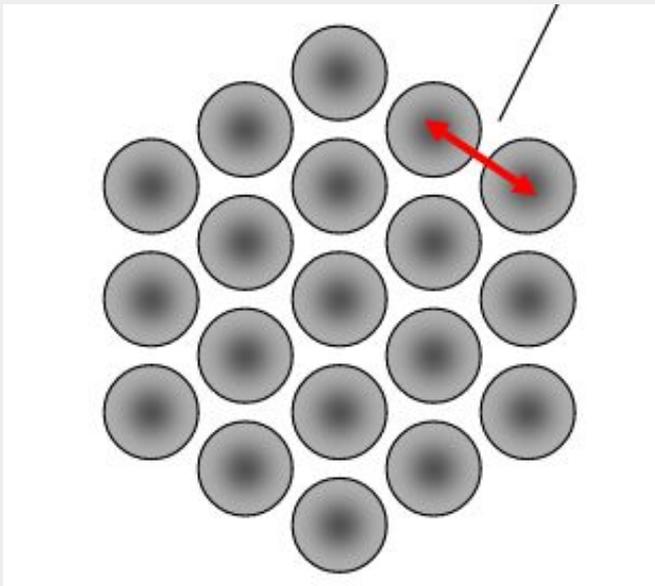
Amorphous



Ordine a lungo e breve raggio

Gli atomi si assemblano in modo ordinato nei solidi perché questo porta ad una minimizzazione dell'energia

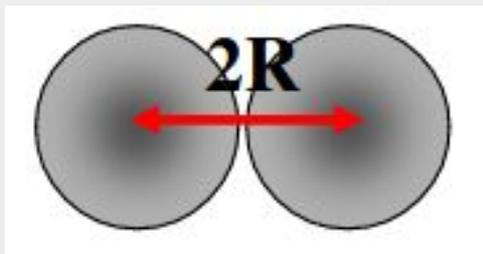
Tutte le coppie di atomi sono alla distanza ottimale in cui l'energia di legame è appunto al minimo



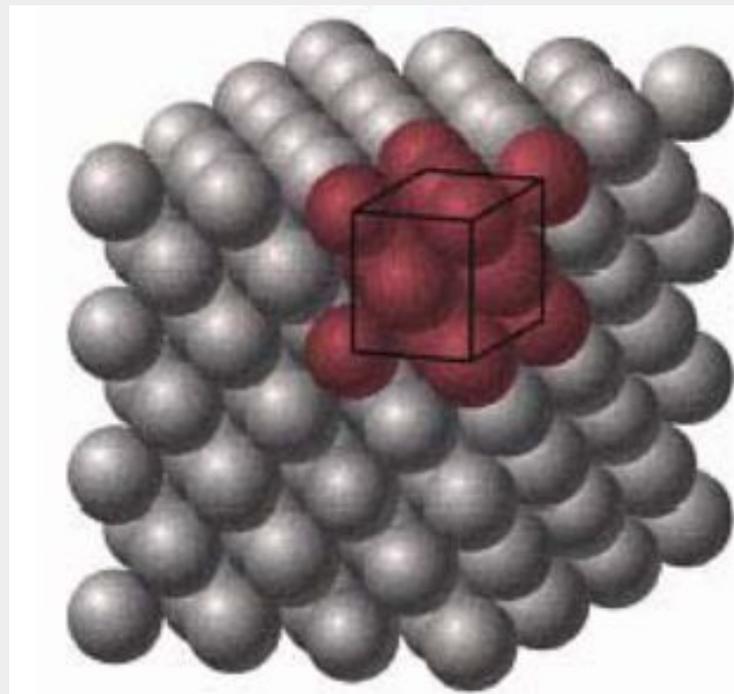
L'energia del cristallo è inferiore rispetto a quella del solido amorfo

Sfere rigide

Per discutere le strutture cristalline è utile **considerare gli atomi come sfere rigide con raggi ben definiti**. In questo modello di sfera rigida, la **distanza più breve tra due atomi simili è il diametro di una sfera**.



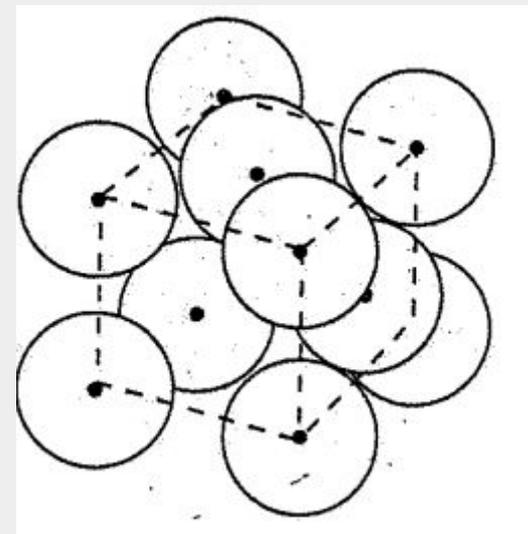
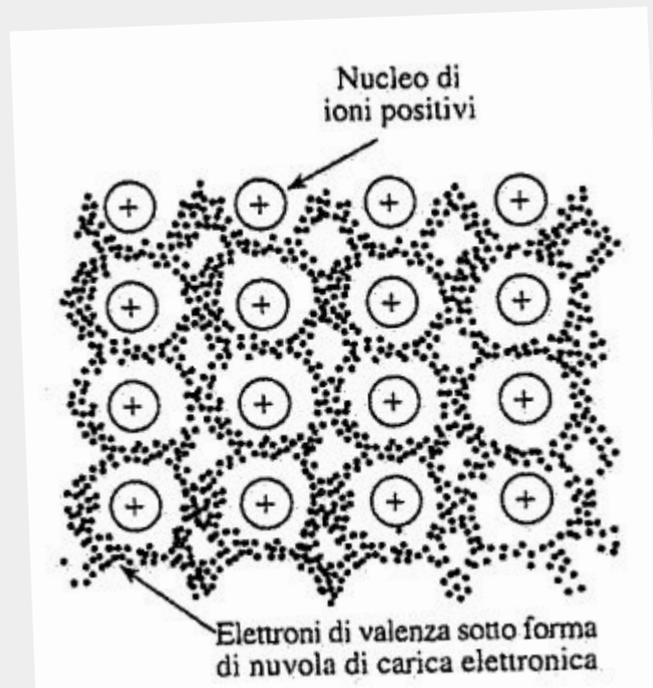
Possiamo anche considerare la struttura cristallina come un reticolo di punti posizionati nei centri degli atomi / sfere

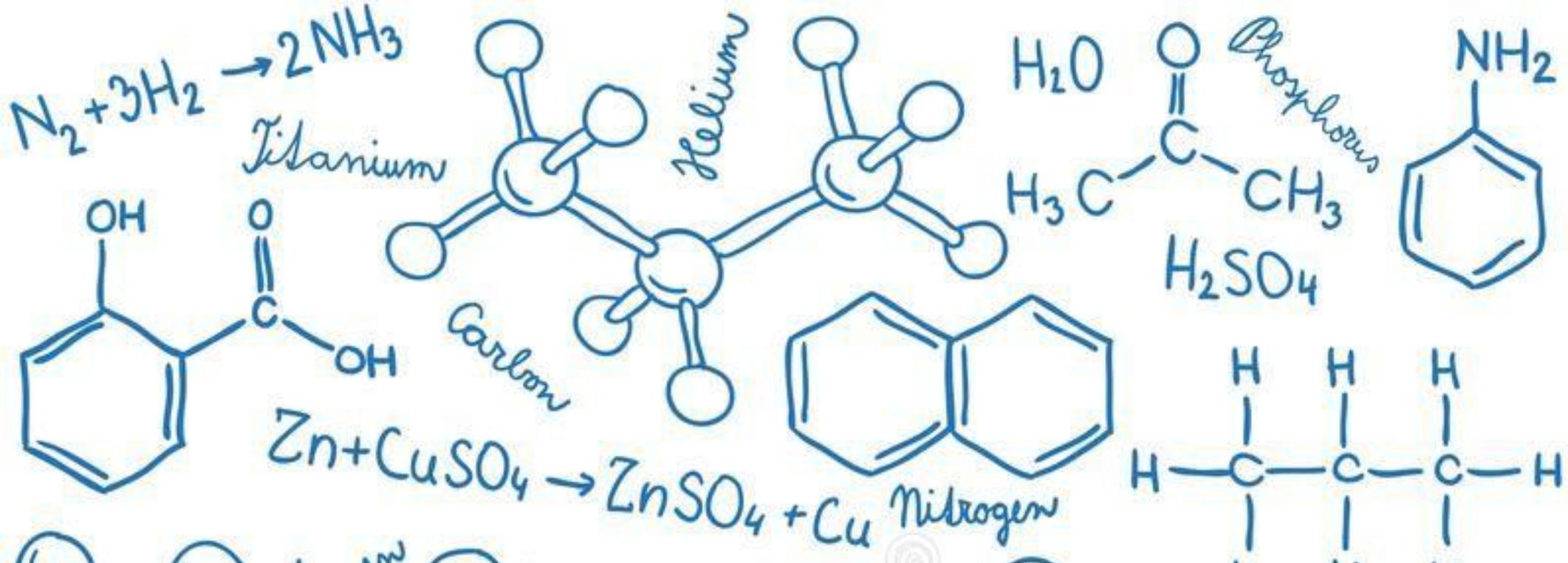


Legame Metallico

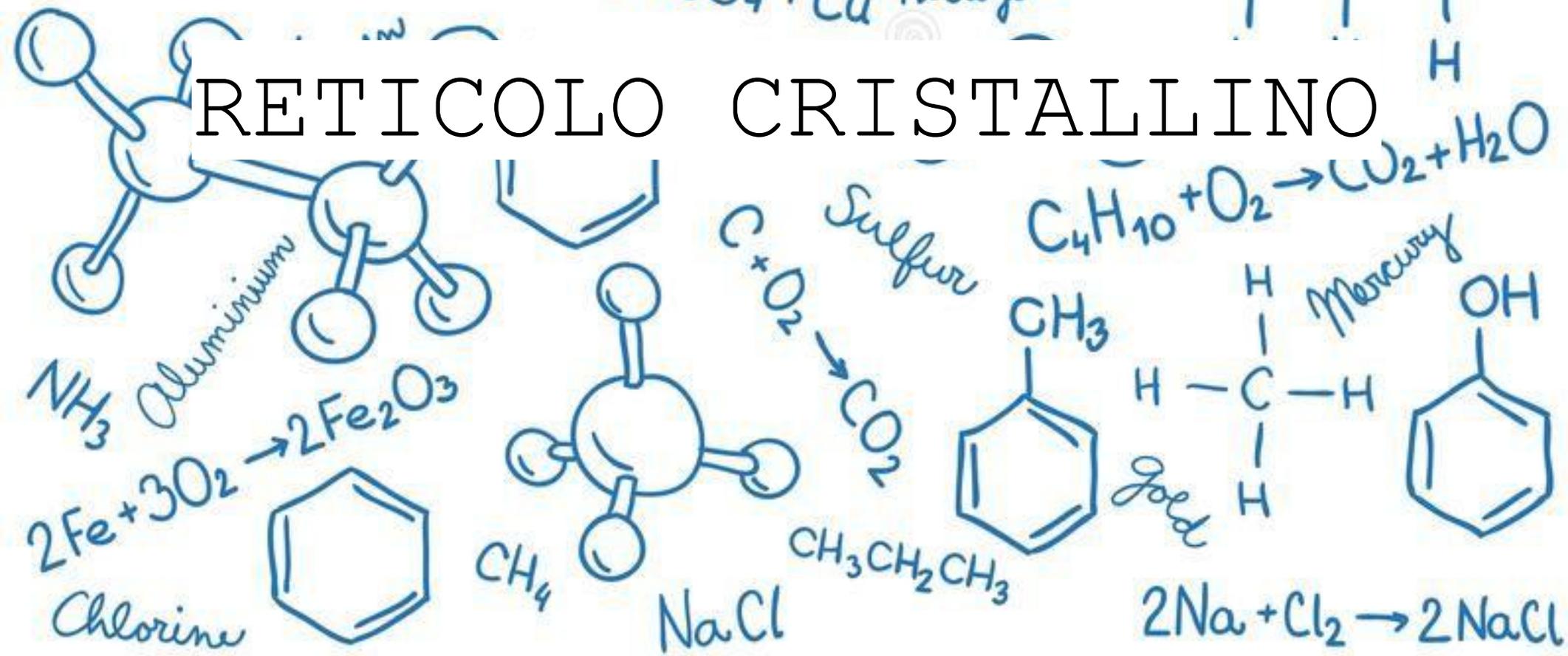
D'altronde ricordiamoci che nel caso dei metalli i vari atomi sono così vicini fra di loro che gli elettroni di valenza sono attratti da altri nuclei:

- Gli elettroni di valenza non sono quindi associati ad un nucleo in particolare
- Sono invece dispersi fra i vari atomi sotto forma di nube elettronica, gas di elettroni





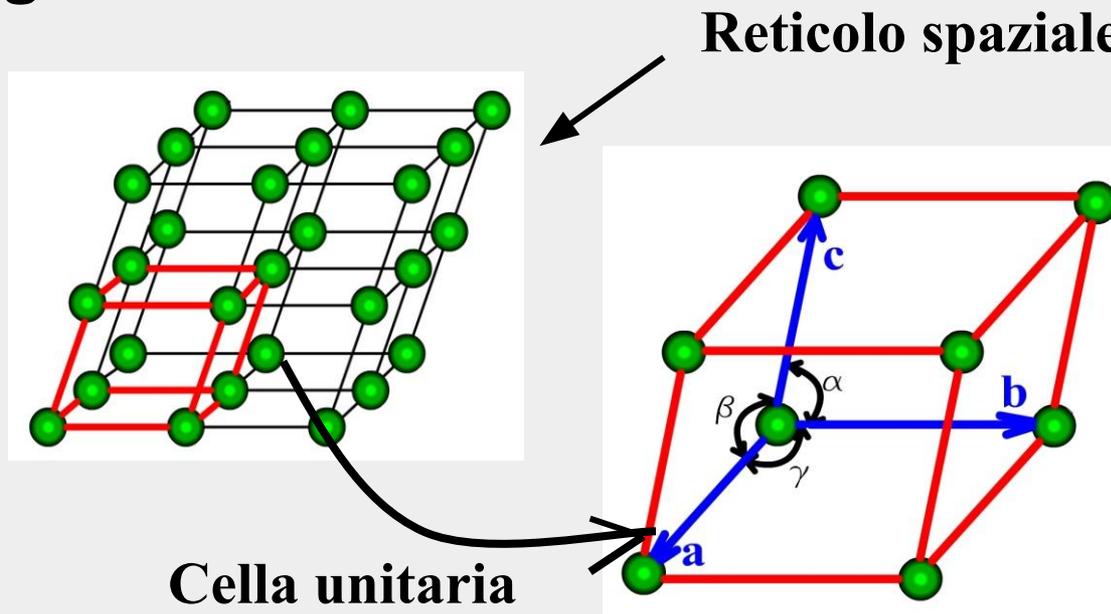
RETICOLO CRISTALLINO



Cella unitaria

In un materiale solido cristallino perfetto si definisce **cella unitaria la più piccola unità ordinata ripetitiva** in grado generare la struttura cristallina:

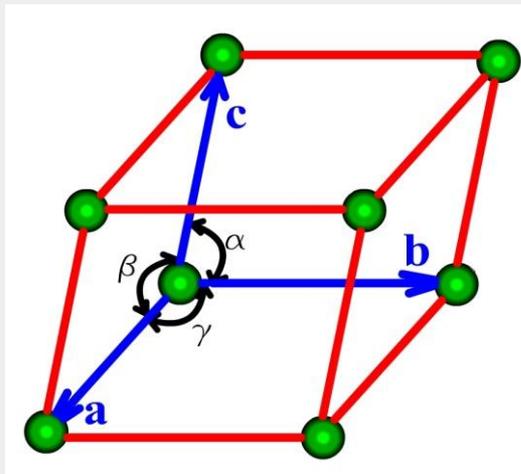
- Dunque, **traslando** la cella unitaria nelle tre dimensioni, si può ricostruire l'intero reticolo
- **Le proprietà dei solidi dipendono dalla struttura cristallina e dalla forza di legame**



Cella unitaria

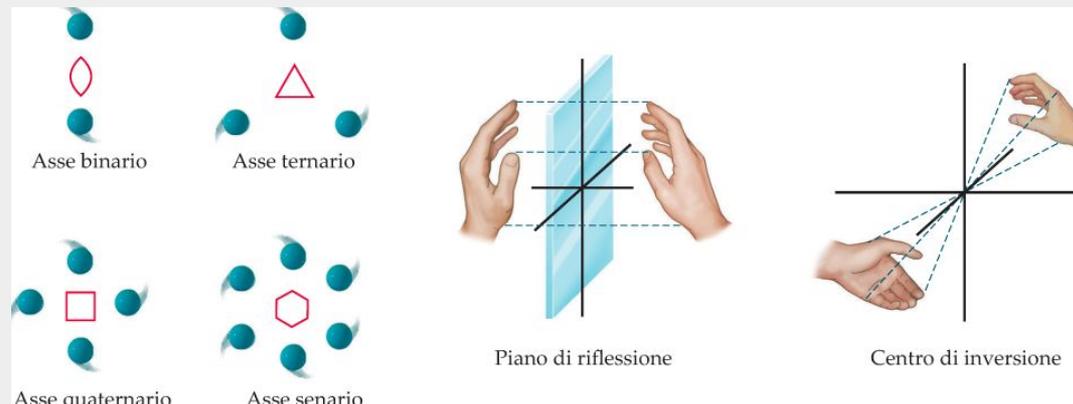
La cella e' caratterizzata dalle **costanti reticolari**:

- tre lunghezze a, b, c
- tre angoli α, β e γ



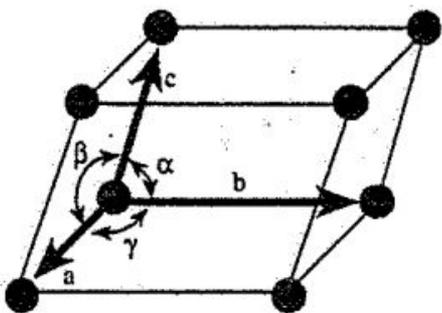
Per individuare e caratterizzare la cella unitaria ne reticolo cristallino occorre individuare gli elementi di simmetria:

Elementi di simmetria macroscopica: quegli elementi di geometria concettuale (piani, rette, punti) che attraverso operazioni di simmetria possono essere portati da una posizione iniziale ad una finale indistinguibile dalla precedente.



Cella unitaria

- La cella unitaria viene scelta di modo che le costanti reticolari siano le piu' piccole possibile
- I vettori che determinano a, b e c sono scelti paralleli agli elementi di simmetria
- Questo determina **7 possibili situazioni ripetitive di base**



Sistema cristallino	Elementi di simmetria	Costanti reticolari
Triclino	C	a, b, c e α, β e γ qualsiasi
Monoclino	1 A ₂ , 1 P, C	a, b, c qualsiasi; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β qualsiasi
Ortorombico	3 A ₂ , 3 P, C	a, b, c qualsiasi; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonale	1 A ₄ , 4 A ₂ , 5 P, C	$a = b, c$ qualsiasi; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonale	1 A ₃ , 3 A ₂ , 3 P, C	$a = b, c$ qualsiasi; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
Esagonale	1 A ₆ , 6 A ₂ , 7 P, C	$a = b, c$ qualsiasi; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
Cubico	4 A ₃ , 3 A ₄ , 6 A ₂ , 9 P, C	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

(C = centro di simmetria; A₂ = asse di simmetria binaria; A₃ = asse di simmetria ternaria; A₄ = asse di simmetria quaternaria; A₆ = asse di simmetria senaria; P = piano di simmetria)

Cella unitaria

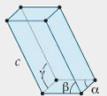
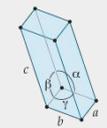
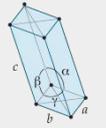
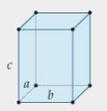
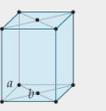
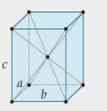
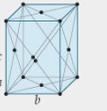
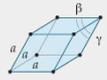
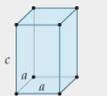
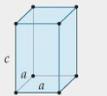
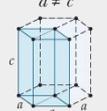
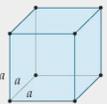
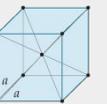
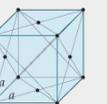
Dati i 7 sistemi cristallini posso ottenere 14 possibili reticoli tridimensionali. Di fatto ognuno dei sistemi cristallini puo' essere presente con strutture diverse:

- **primitive** : senza elementi del reticolo in posizioni diverse dai vertici
- **celle a corpo centrato**: con un elemento del reticolo al centro della cella
- **celle a facce centrate**: con elementi del reticolo al centro di ciascuna faccia
- **celle a basi centrate**: con un elemento al centro delle basi

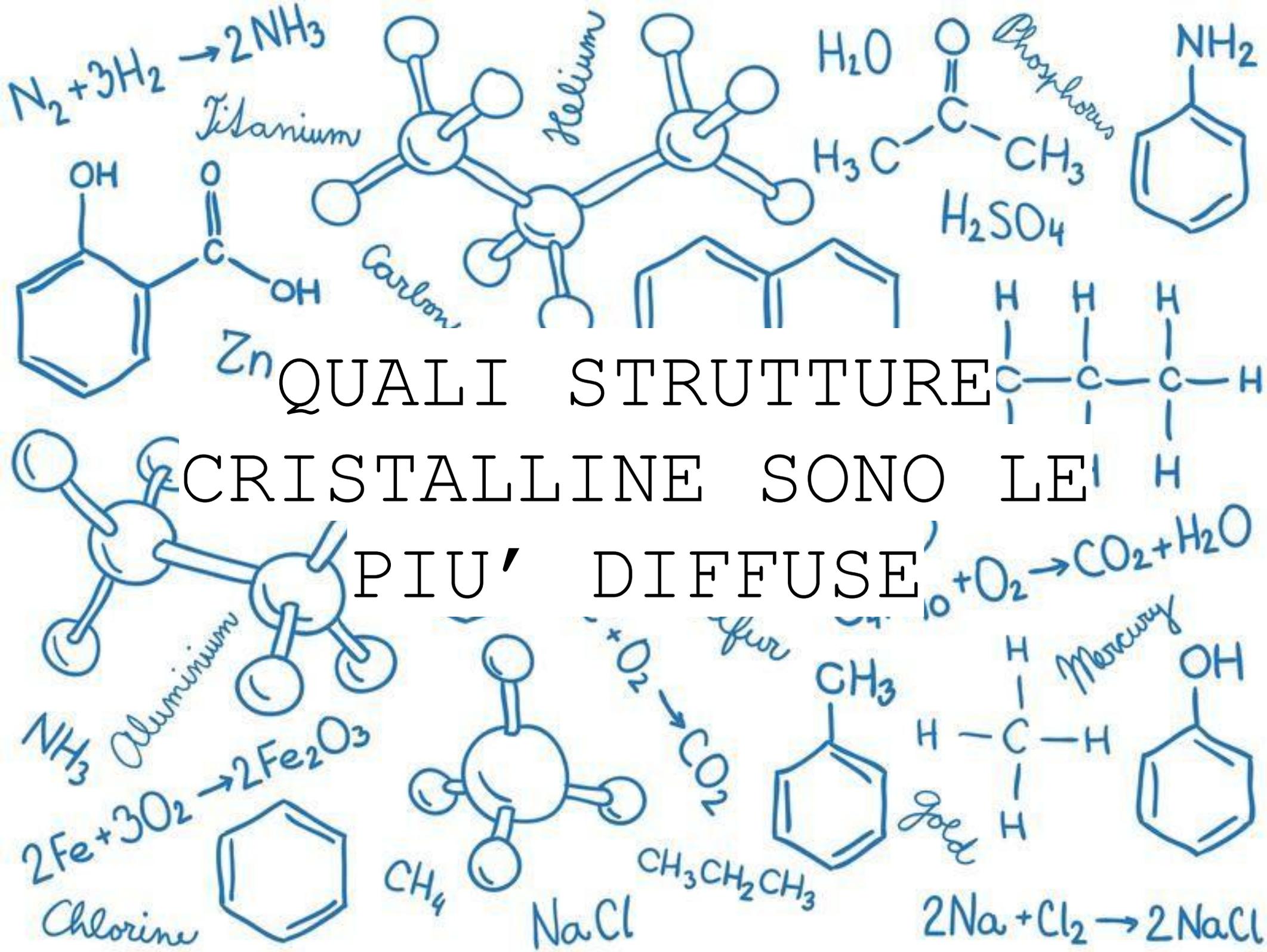
Le celle si definiscono usando 3 vettori non complanari (lunghezza ed angoli)

14 reticoli tridimensionali di Bravais

TABELLA 12.3 | 14 reticoli di Bravais

Sistema	Primitivo (cella P)	Basi centrate (celle A,B,C)	Corpo centrato (cella I)	Facce centrate (cella F)
Triclinico $a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Monoclino $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \neq \beta$	$\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \geq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
Ortorombico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Trigonale $a = b = c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Tetragonale $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq c$ 		$a \neq c$ 	
Esagonale $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a \neq c$ 			
Cubico $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

La lunghezza dei lati a, b, c , così come gli angoli α, β, γ , sono chiamati **parametri del reticolo** o costanti cristallografiche e possono avere valori differenti da struttura a struttura, determinando, di conseguenza, una forma diversa della cella unitaria. Per questo motivo essa descrive la simmetria del cristallo. Esistono, tuttavia, **soltanto sette forme diverse di celle unitarie capaci di riempire completamente lo spazio tridimensionale: i sette sistemi cristallini**



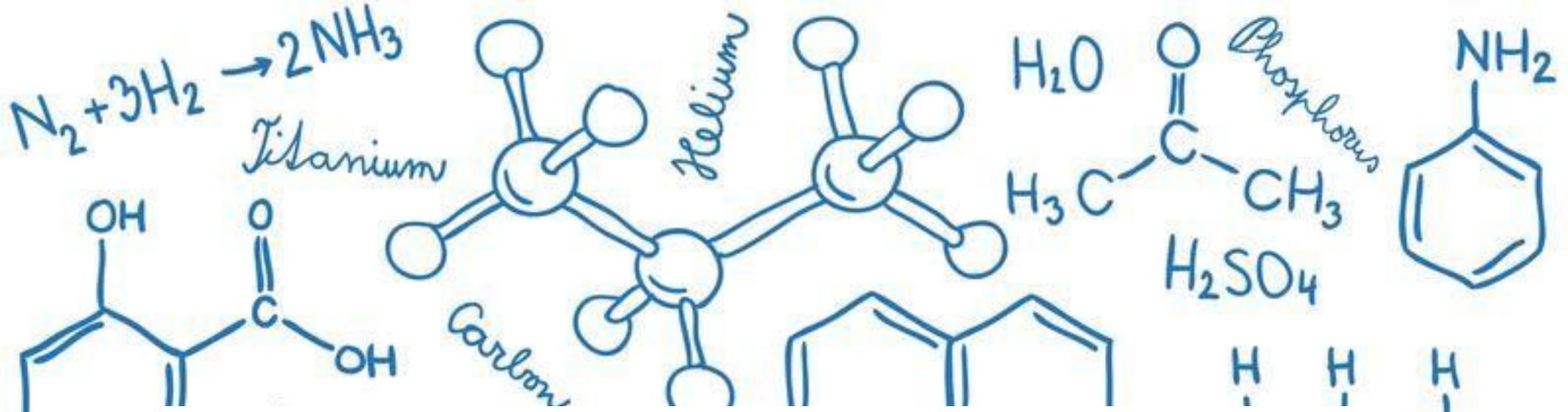
Strutture Cristalline

Quale criterio sulla base del quale un dato composto chimico cristallizza in una struttura piuttosto che in un'altra:

- **Solidi ionici:** le strutture più favorevoli sono quelle che permettono la massima vicinanza ed interazione elettrostatica di tipo attrattivo tra anioni e cationi, e contemporaneamente massima distanza anione-anione e catione-catione per ridurre la repulsione elettrostatica.
- **Per gli atomi neutri (metalli):** in generale il criterio è quello del massimo impaccamento:
 - Un sistema quindi tende a cristallizzare nella **struttura che lascia la minima percentuale di spazio vuoto**

Strutture Cristalline

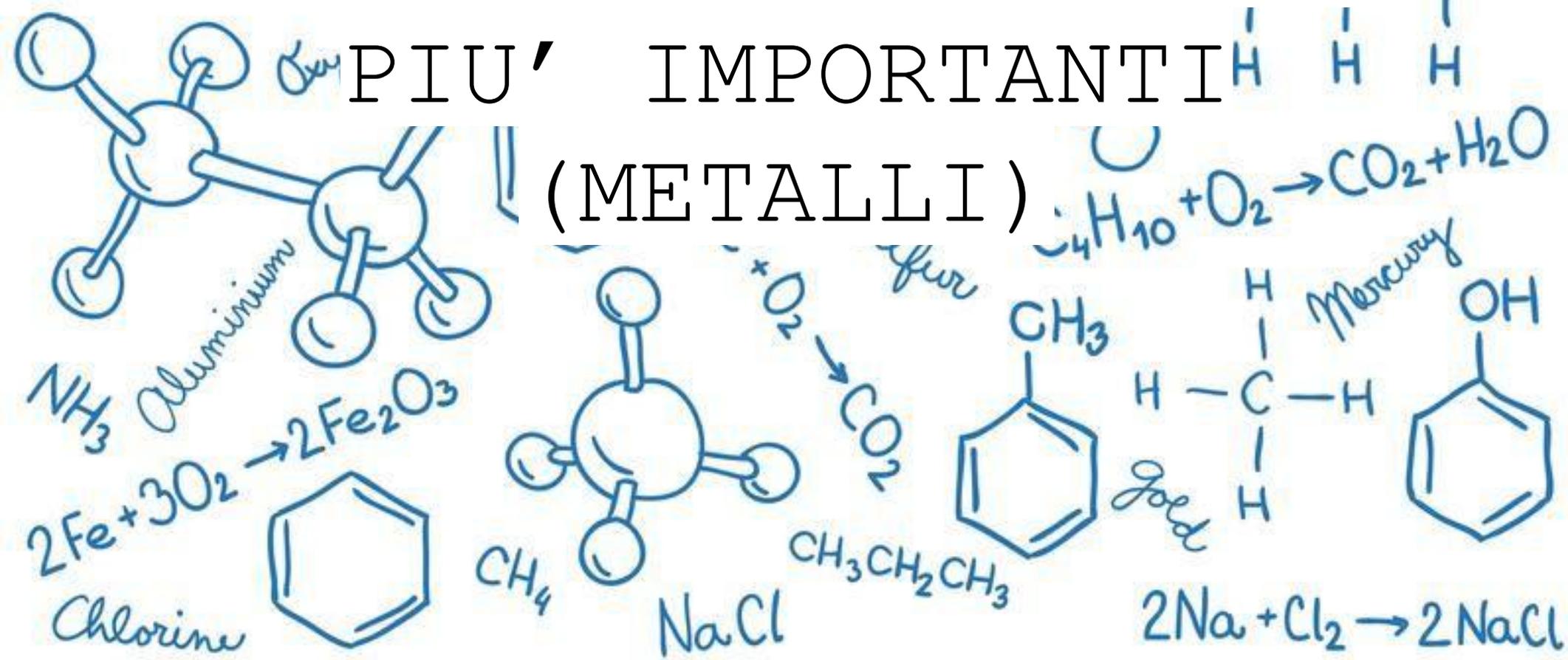
- Tra i 14 reticoli di Bravais infatti ce ne sono tre che sono i più frequentemente riscontrati nei sistemi reali, in particolare nei **metalli**, e sono:
 - a. cubica a facce centrate
 - b. cubica a corpo centrato
 - c. esagonale
- Nella pratica però si possono osservare strutture cristalline diverse per lo stesso elemento o composto chimico a seguito delle diverse condizioni di preparazione.
 - a. **polimorfismo**: quando il sistema chimico presenta morfologie diverse e che presentano proprietà fisiche differenti (ex: ferro α o γ cubica a corpo centrato e a facce centrate)
 - b. **isomorfismo**: sostanze diverse possono esistere sotto forme di cristalli simili: poiché le due forme isomorfe hanno parametri reticolari simili, possono formare cristalli misti o soluzioni solide
 - c. **allotropia**: elementi chimici per i quali nelle diverse forme sono presenti legami di tipo diverso (grafite e diamante)



STRUTTURE CRISTALLINE

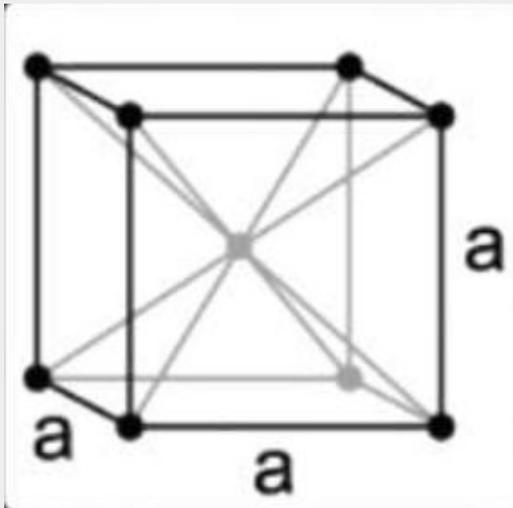
PIU' IMPORTANTI

(METALLI)

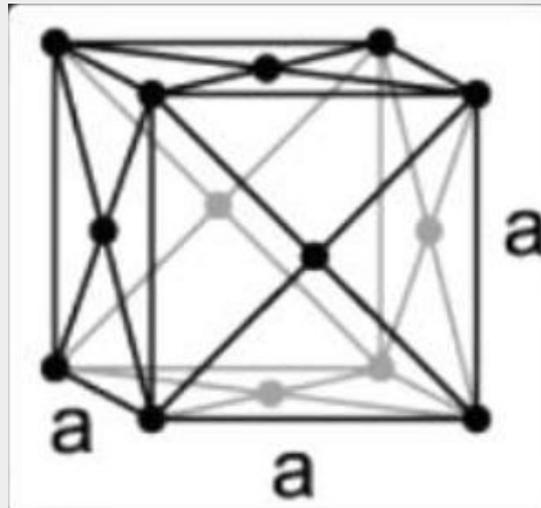


Strutture Cristalline Metalliche

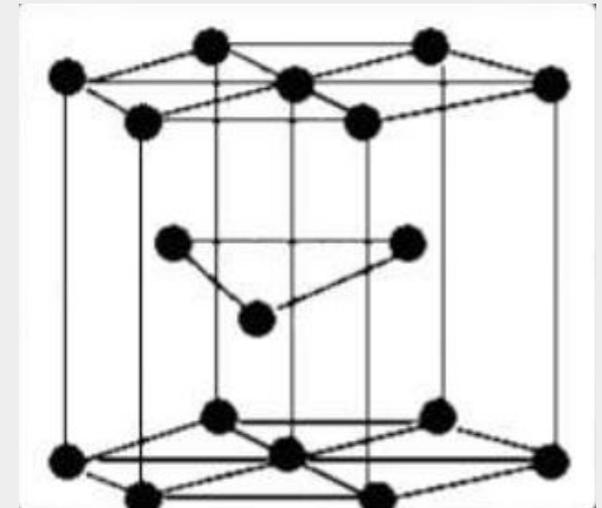
Il **90%** dei metalli solidifica secondo tre principali reticoli: **Cubica a Corpo Centrato (CCC)**, **Cubica a Facce Centrate (CFC)**, **Esagonale Compatta (EC)**



CCC



CFC

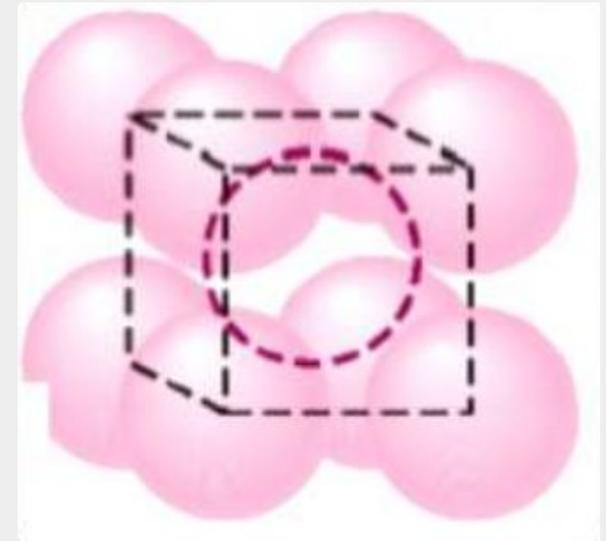
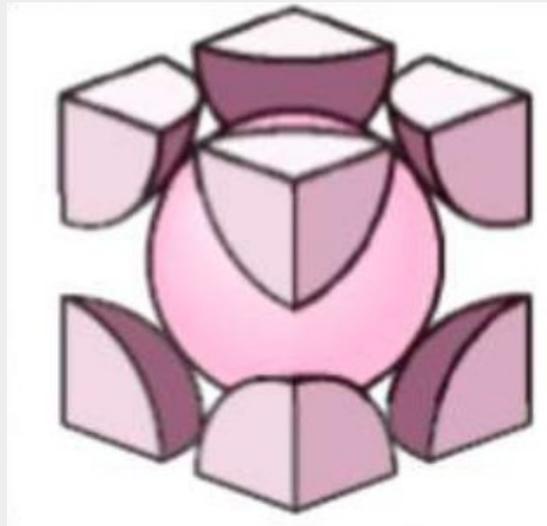
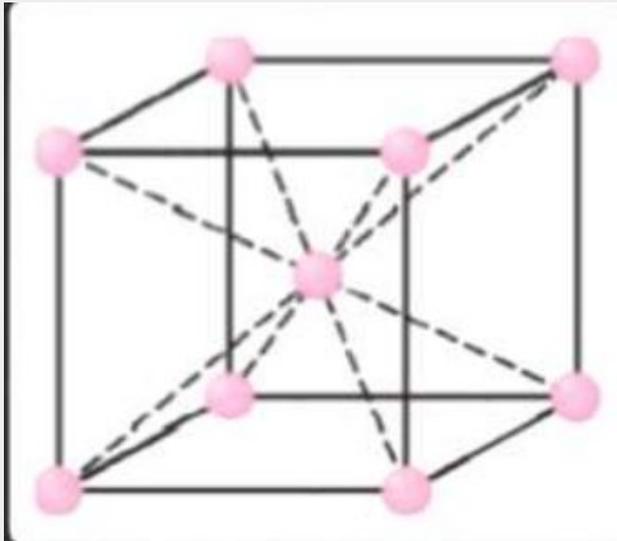


EC

Sono appunto le più compatte maggior rilascio di energia nella formazione

Cubica a Corpo Centrato

1. In questo caso abbiamo un atomo per ogni spigolo del cubo, ed uno al centro
2. Il **numero di coordinazione e' 8**, cioè ogni atomo ha 8 vicini



Esempi : Cromo ($a = 0.289$ nm Raggio atomico 0.125); Ferro ($a = 0.287$ nm Raggio atomico 0.124 nm); Sodio ($a = 0.429$ nm Raggio atomico 0.186 nm)

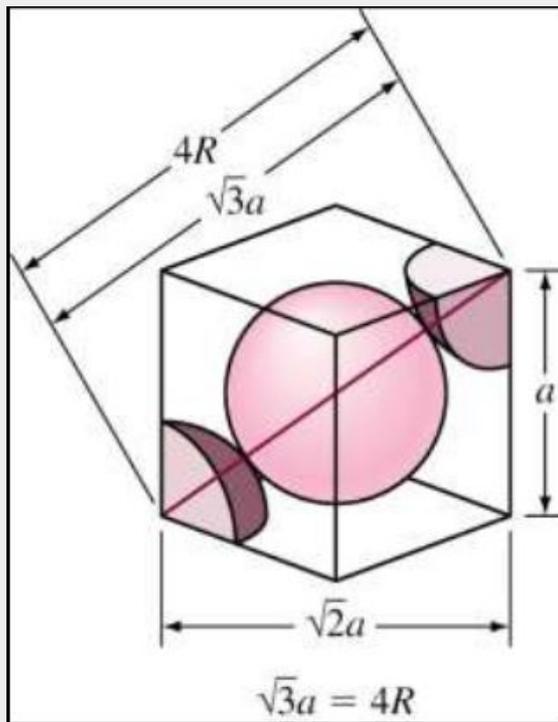
Teorema di Pitagora nel Cubo

1. Lato del cubo: a
2. Diagonale di una faccia del cubo: $d = (\sqrt{2}) \cdot a$
3. Diagonale del cubo: $D = (\sqrt{3}) \cdot a$



Cubica a Corpo Centrato

- Ogni cella unitaria ha **1 atomo al centro più $\frac{1}{8}$ di atomo** ad ogni spigolo del cubo
 - **$(8 \times \frac{1}{8}) + 1 = 2$ atomi in ogni cella**
- Gli atomi, abbiamo visto prima rapporto fra costante reticolare e Raggio, si toccano ed e' quindi facile **relazionare costante reticolare a e R**



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

Si vede facilmente che in 1 mm
ci saranno circa 3.48×10^6 celle
elementari

Cubica a Corpo Centrato

- Quanto sono compatti gli atomi ?
 - Si definisce l'FCA (Fattore Compattamento Atomico)

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

$$V_{\text{atomi}} = 2 \cdot \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = 8.373 R^3$$

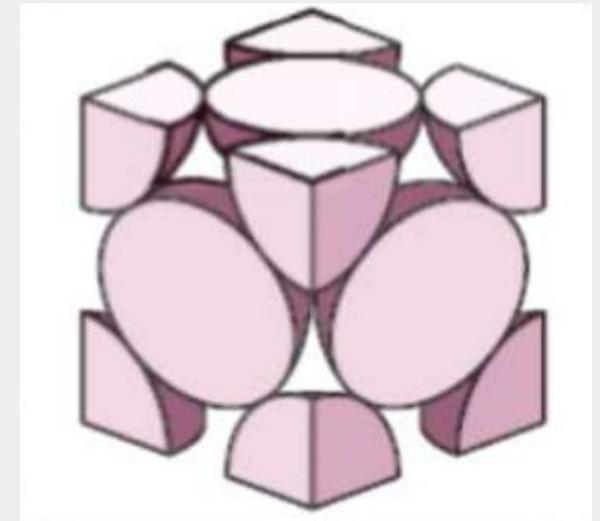
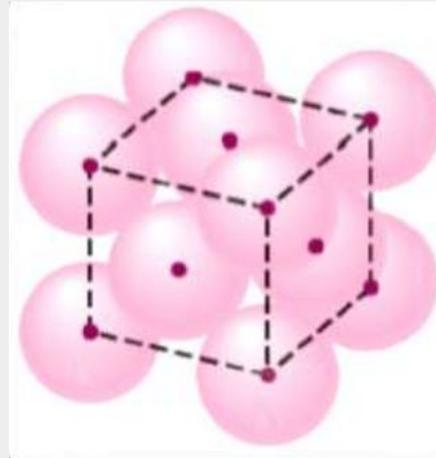
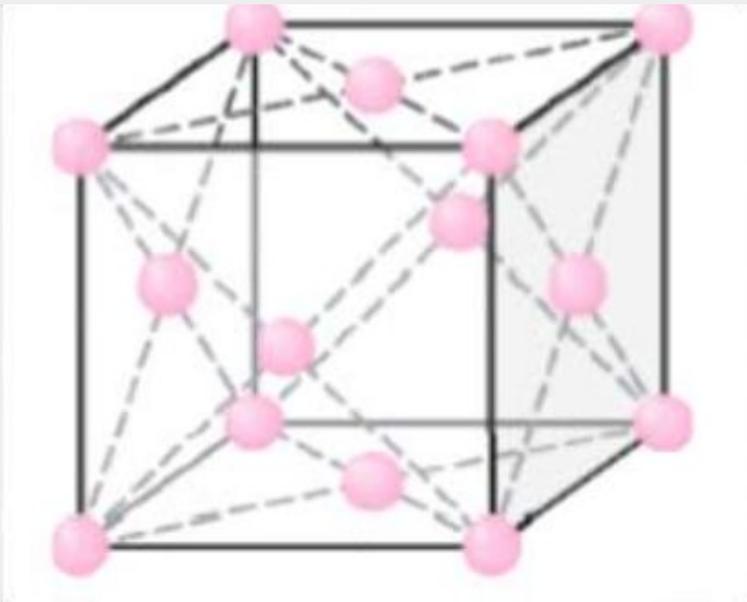
$$V_{\text{cella unitaria}} = a^3 = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3 = 12.32 R^3$$

$$\frac{8.723 R^3}{12.32 R^3} = 0.68$$

FCA = 0.68, quindi il 68% del volume nella cella e' occupato dagli atomi (sfere rigide)

Cubica a Facce Centrate

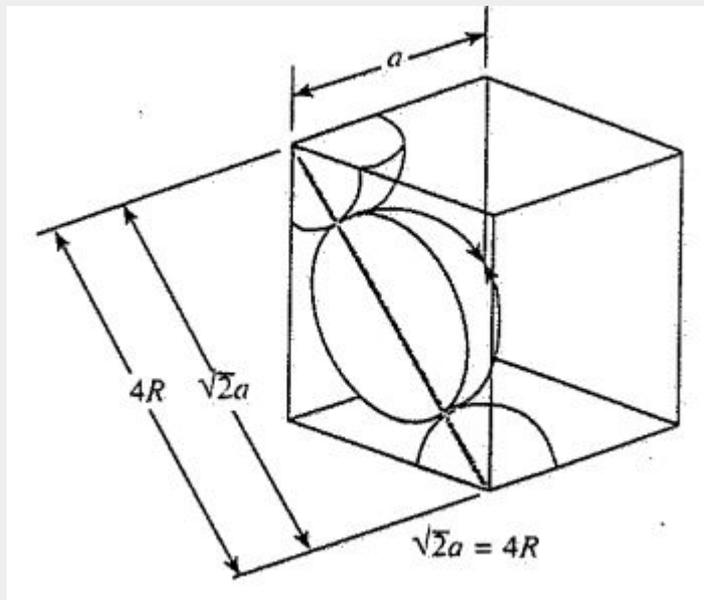
1. In questo caso abbiamo un atomo per ogni spigolo del cubo, ed uno al centro di ogni faccia del cubo
2. Il numero di coordinazione e' 12, cioè ogni atomo ha 12 vicini



Esempi : Alluminio ($a = 0.405$ nm Raggio atomico 0.143); Oro ($a = 0.408$ nm Raggio atomico 0.144 nm)

Cubica a Facce Centrate

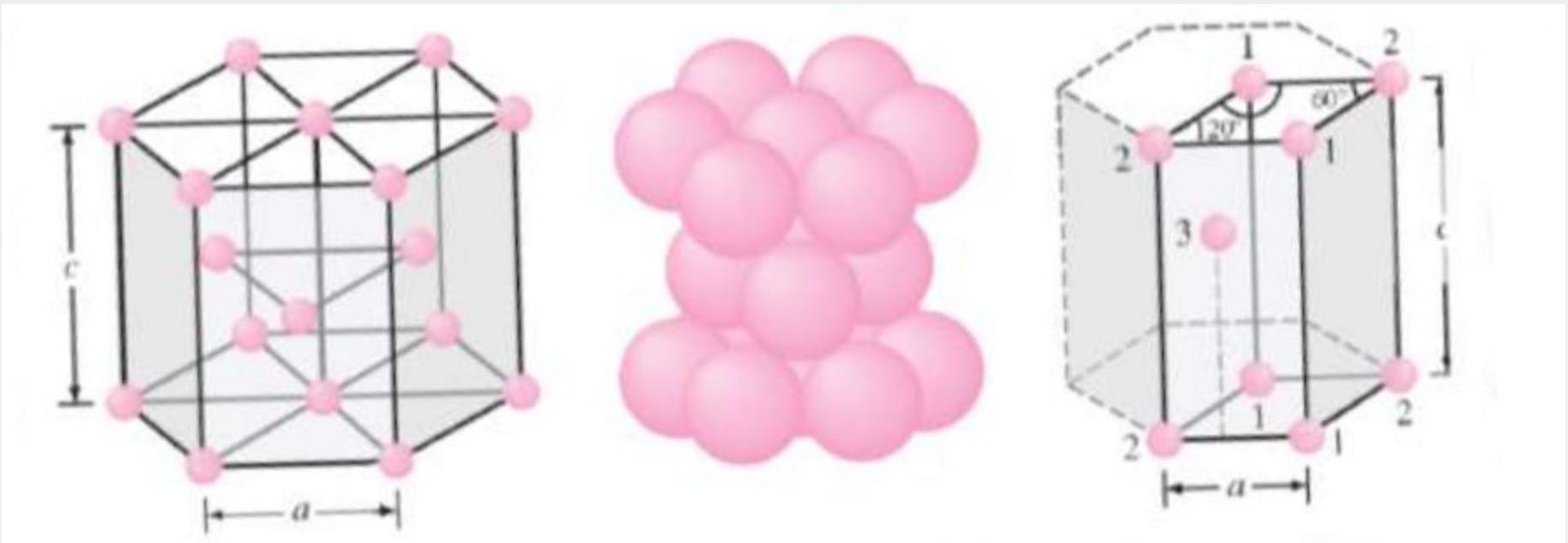
- Ogni cella unitaria ha **8 · (1/8 di atomo) agli spigoli e 6 · (1/2 di atomo) al centro delle sei facce.**
 - $(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$ atomi in ogni cella
- Gli atomi sono in contatto tra loro lungo la diagonale della faccia del cubo. **FCA = 0.74 (quindi il 74% del volume e' occupato da atomi)**



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

Esagonale Compatta

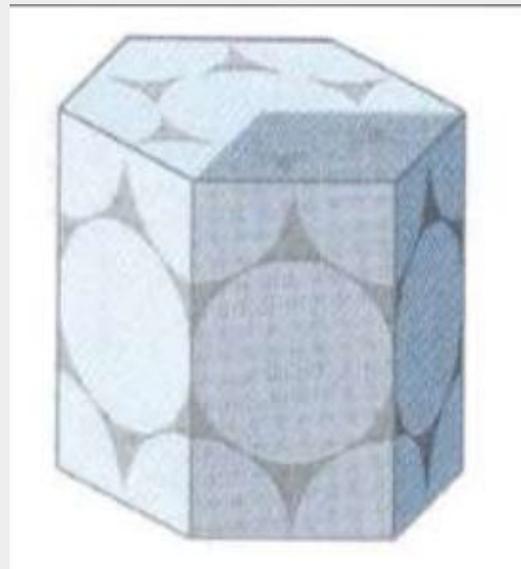
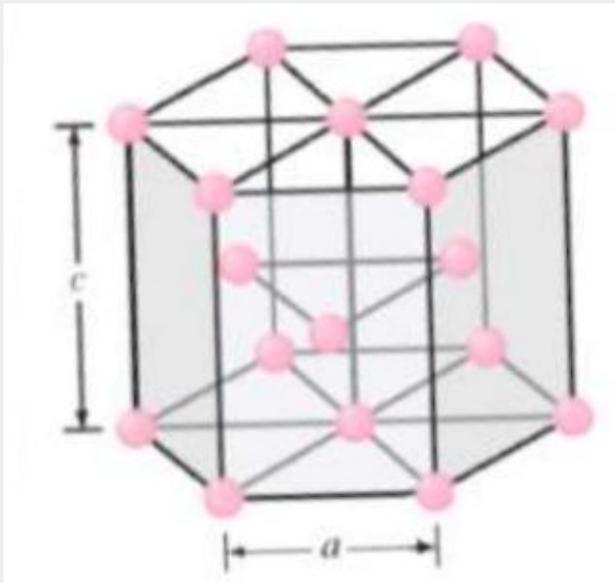
- In questo caso avremo un atomo in ogni vertice del prisma esagonale, 12 vertici, più 2 atomi sulle facce superiori ed inferiori ed infine **3 all'interno**
 - **Il numero di coordinazione e' 12 e FCA = 0.74**

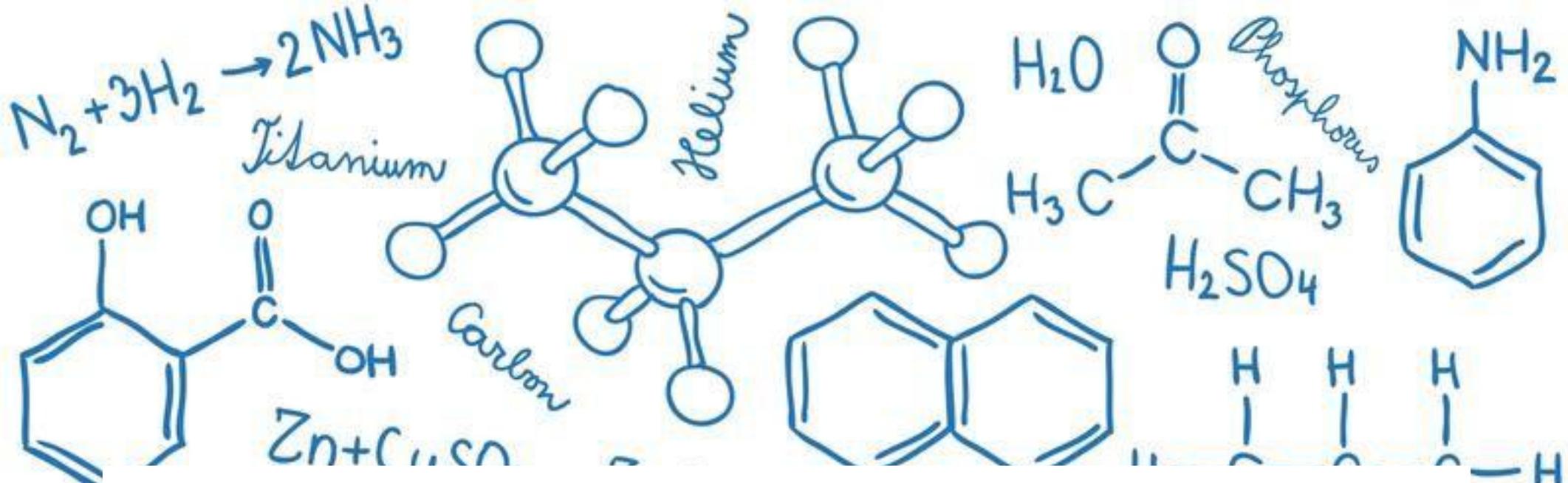


Esempi : Zinco ($a = 0.2665$ nm Raggio atomico 0.133); Cobalto ($a = 0.2507$ nm Raggio atomico 0.149 nm)

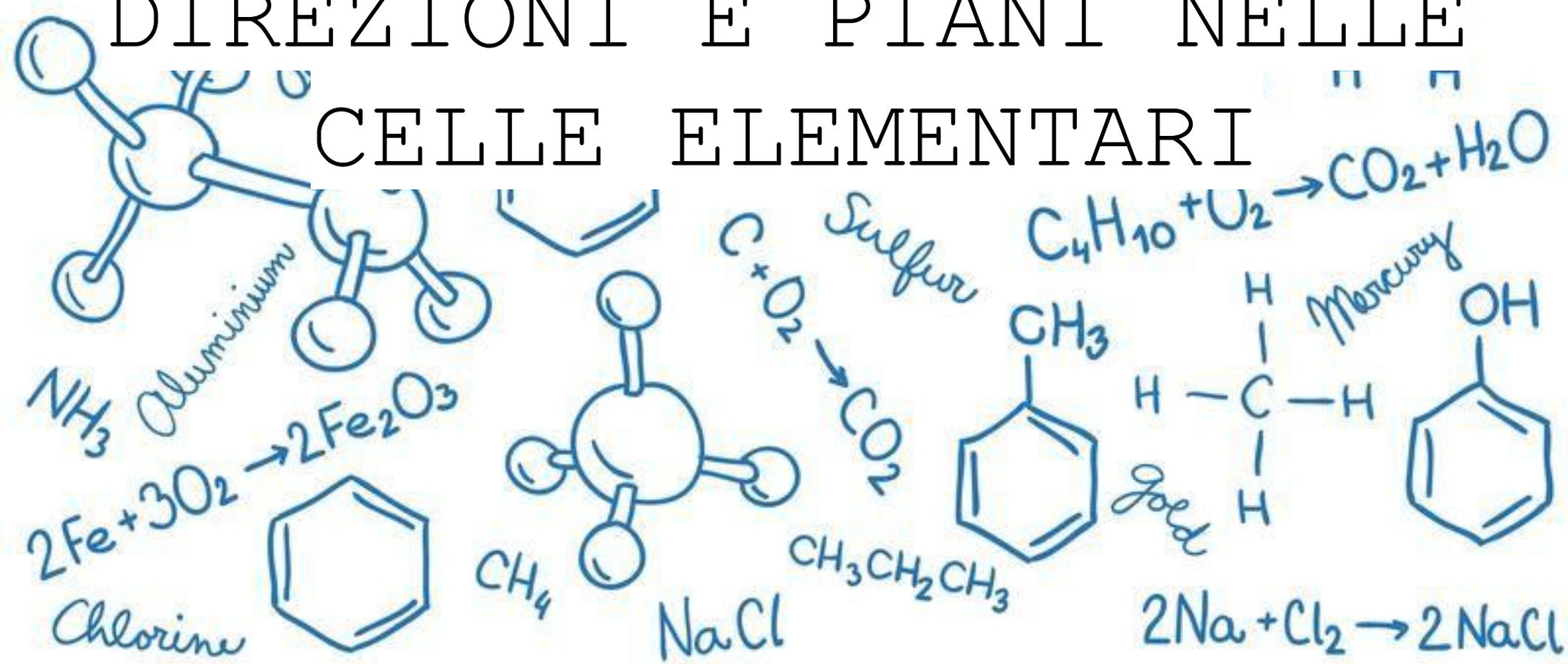
Esagonale Compatta

- Ogni cella unitaria ha **6 · (1/6 di atomo)** nella parte superiore ed inferiore, **2 · (1/2 di atomo)** sullo strato superiore e **3 atomi interi** nel piano intermedio
 - $(2 \times 6 \times \frac{1}{6}) + (2 \times \frac{1}{2}) + 3 = 6$ atomi in ogni cella
- **FCA = 0.74** (quindi il 74% del volume e' occupato da atomi)
 - **rapporto migliore c/a = 1.633** (ad esempio zinco e cadmio hanno c/a = 1.85 e 1.62 sfere non rigide)



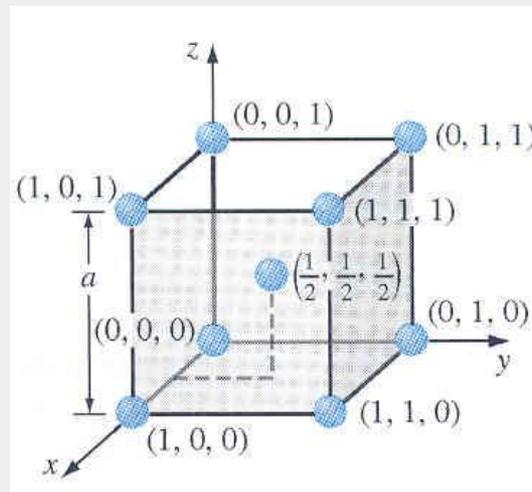
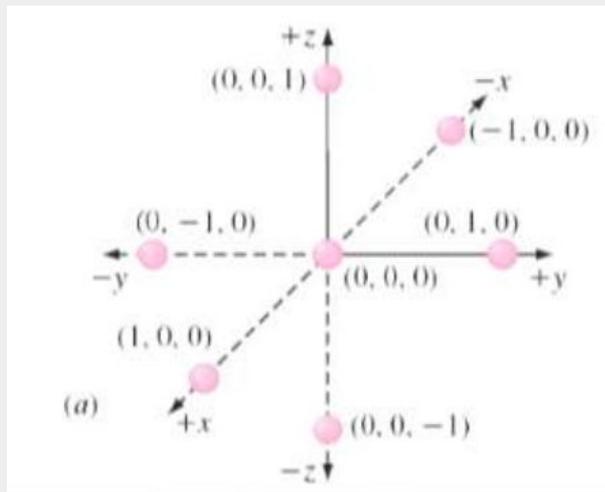


DIREZIONI E PIANI NELLE CELLE ELEMENTARI



Cella Elementare Cubica

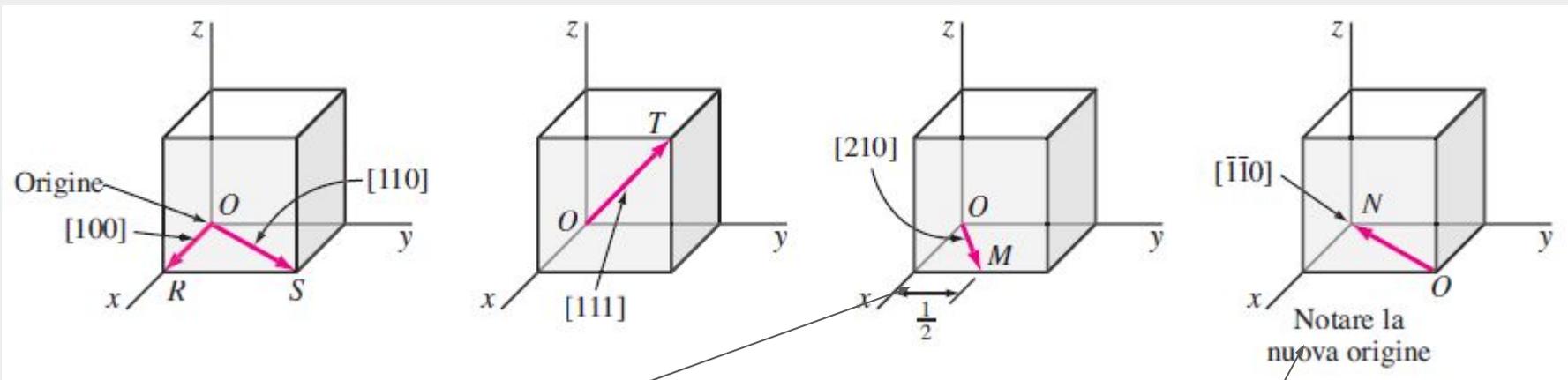
- Per **identificare le posizioni degli atomi all'interno di una cella elementare** si utilizza un sistema basato sui tre assi ortogonali x , y , z . Assumendo convenzionalmente che:
 - **Asse x positiva se uscente dal piano**
 - **Asse y positiva se rivolta verso destra**
 - **Asse z positiva se rivolta verso l'alto**
 - Si assumo unitarie le coordinate corrispondenti agli angoli che si trovano negli spigoli della cella elementare



Cella Elementare Cubica: le Direzioni

Nei cristalli spesso e' importante **poter indicare le direzioni:**

- Nei cristalli cubici, gli indici di direzione sono componenti di vettori di direzione scomposti lungo ciascun asse, **risolti ai minori interi**
- Gli indici di direzione sono coordinate di posizione di cella unitaria dove il **vettore $[xyz]$ di direzione e' convertito ad interi**

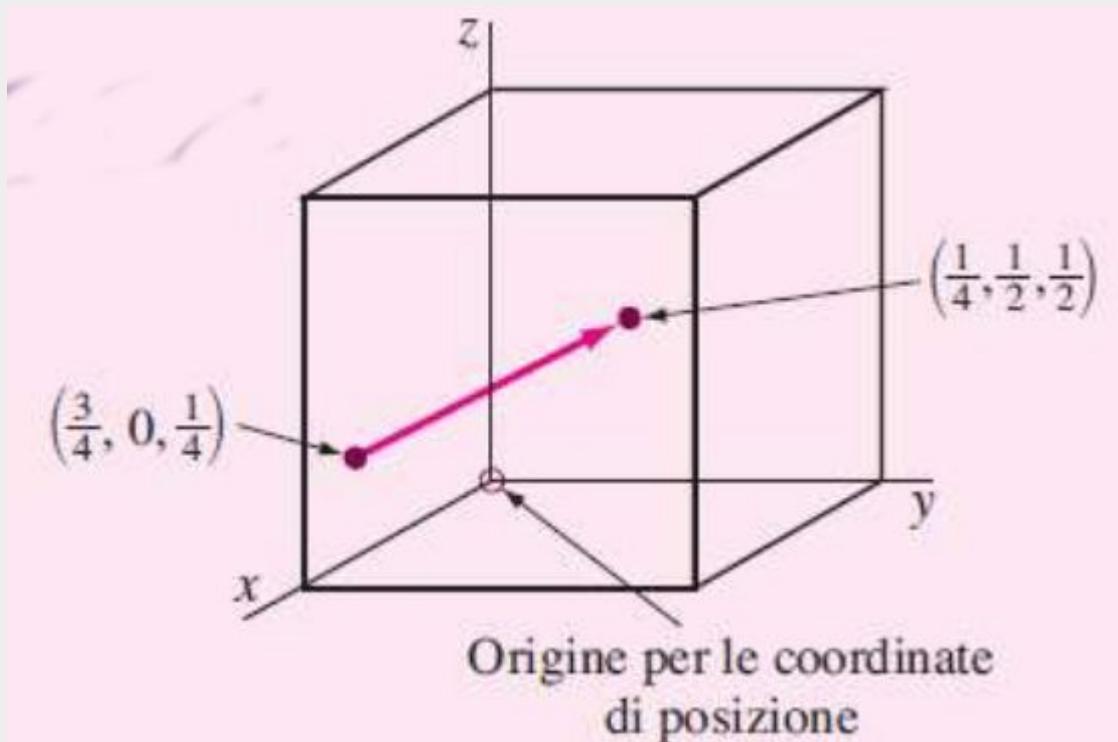


le coordinate sarebbero $(1, \frac{1}{2}, 0)$ devo dunque moltiplicare per 2 ed ottenere (210)

in questo caso si vede come le coordinate negative sono semplicemente rappresentate con una barra sopra l'indice

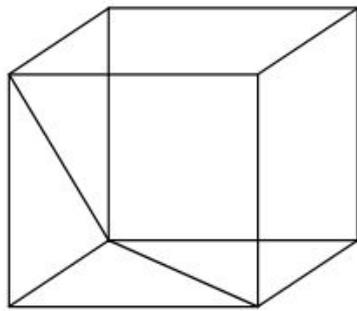
Cella Elementare Cubica: le Direzioni

- Determiniamo l'indice di direzione del vettore in figura:
 - **sottraiamo** innanzitutto le coordinate dell'origine del vettore: -
 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) - (\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}) = (-\frac{2}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$
 - Adesso dobbiamo convertire in interi i piu' piccoli, quindi basta moltiplicare per 4 otteniamo : $(-2, 2, 1)$ e dunque $[\bar{2}21]$



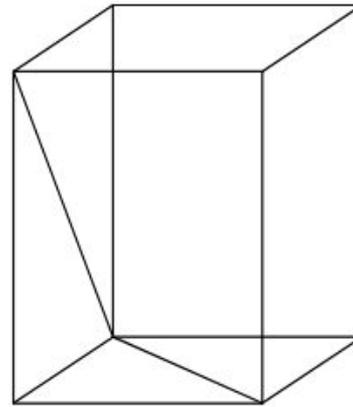
Famiglie di Rirezioni

- Causa la simmetria del reticoli, esistono direzioni equivalenti (indistinguibili) dal punto di vista cristallografico. Ad esempio le diagonali delle facce sono tutte uguali in un cubo ma non in un parallelepipedo:



$$[101] = [110]$$

cubico



$$[101] \neq [110]$$

tetragonale

Per indicare una una FAMIGLIA DI DIREZIONI utilizziamo una notazione particolare:

- $[123]$ direzione (una sola)
- $\langle 123 \rangle$ famiglia di direzioni (ovvero $[123]$, $[213]$, $[312]$, $[132]$, $[231]$...)

In un reticolo CUBICO, direzioni aventi i medesimi indici (indipendentemente da segno ed ordine), sono equivalenti (es. $[123]$ e $[312]$)

Cella Elementare Cubica: le Direzioni

Procedura per Trovare gli Indici di Direzione

Produrre il vettore di direzione finché emerge dalla superficie della cella cubica

Determinare le coordinate di punto di arrivo e di origine

Sottrarre le coordinate di punto di arrivo da quelle dell'origine

Sono tutti interi?

NO

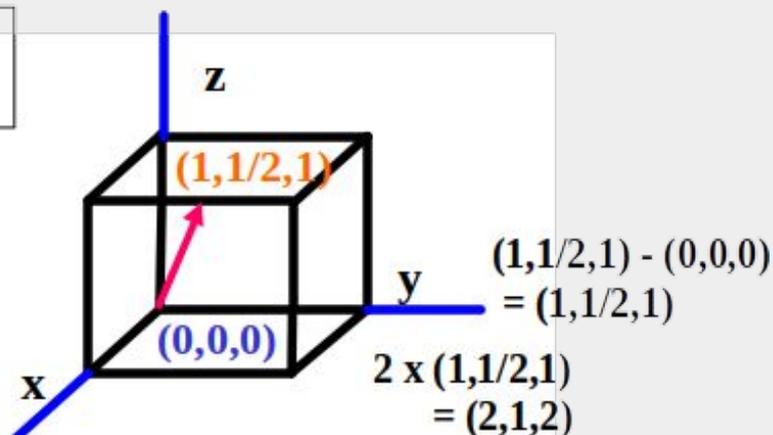
SÌ

Ci sono vettori di direzione negativi?

NO

SÌ

Rappresentare gli indici in parentesi quadre senza virgole con un $\bar{}$ sull'indice negativo (Es: $[\bar{1}2\bar{1}]$)



Gli indici di direzione sono $[212]$

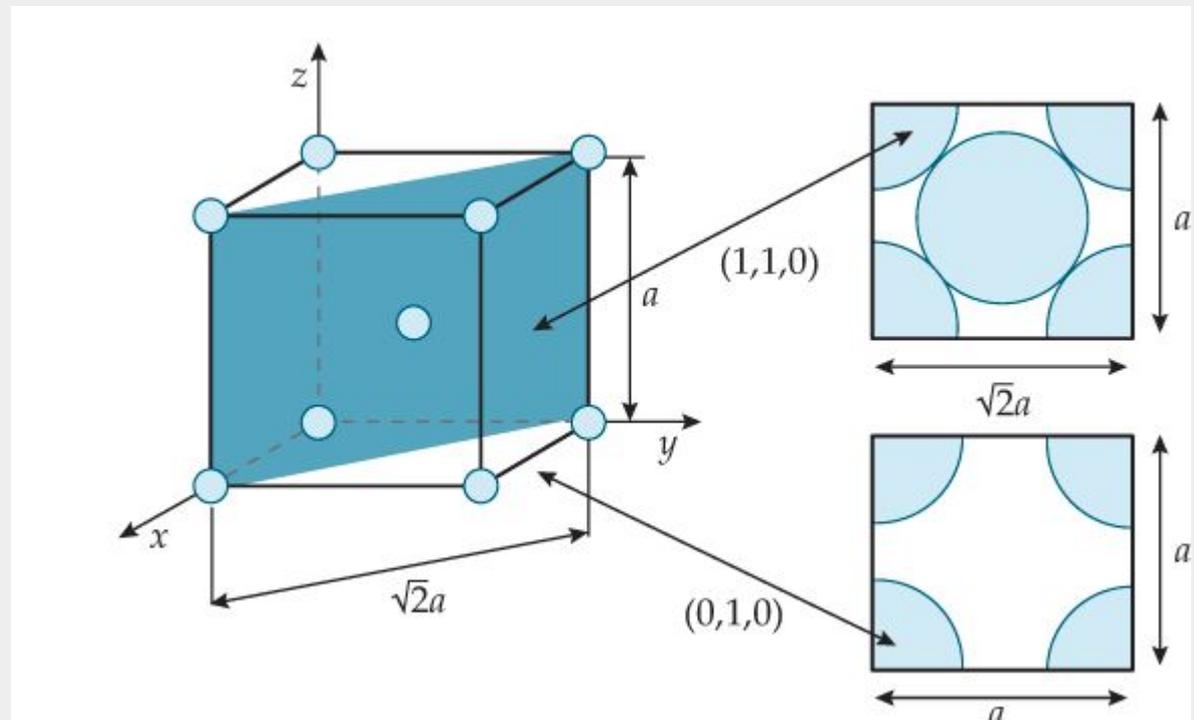
Convertirli all'intero più piccolo possibile moltiplicando per un intero.

Rappresentare gli indici in parentesi quadre senza virgole (Es: $[212]$)

Indici di Miller per i piani

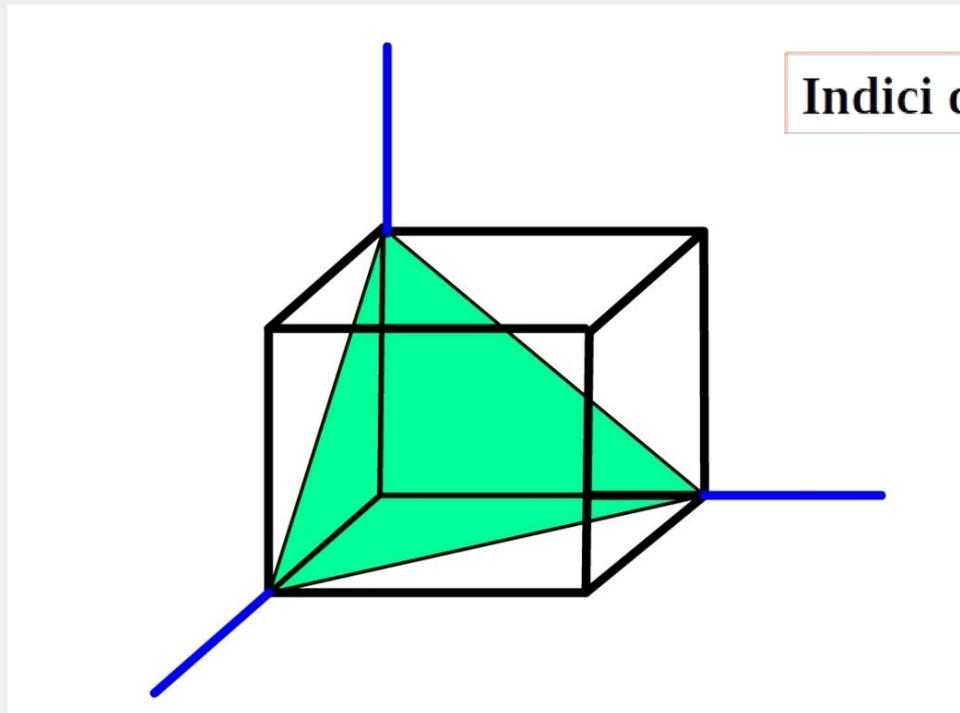
Di grande importanza è anche identificare in modo inequivocabile una faccia, che definisce nel cristallo una famiglia di piani paralleli tra loro. Uno dei metodi più usati consiste nell'individuare gli indici di Miller vale a dire una terna di numeri che identificano il piano (o meglio un fascio di piani paralleli).

Un esempio dell'importanza di riconoscere un piano di un dato sistema cristallino è dato dalla anisotropia della densità atomica planare



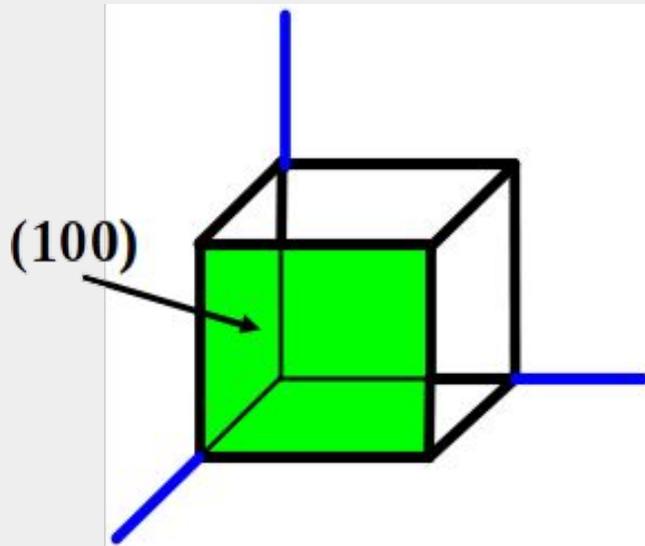
Indici di Miller per i piani

- Gli **indici di Miller** sono utilizzati per **referirsi a piani di atomi** di uno specifico reticolo cristallino
- 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

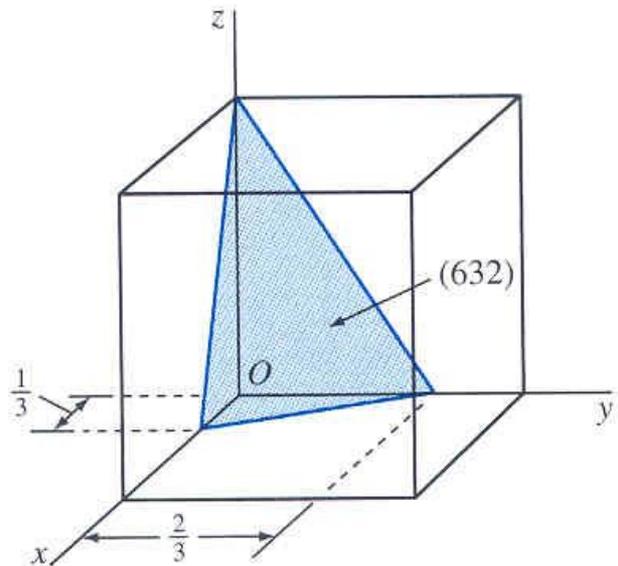


Indici di Miller = (111)

Indici di Miller per i piani

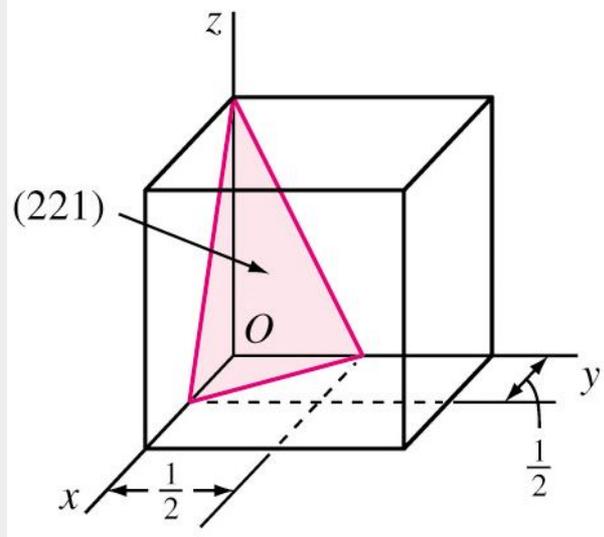
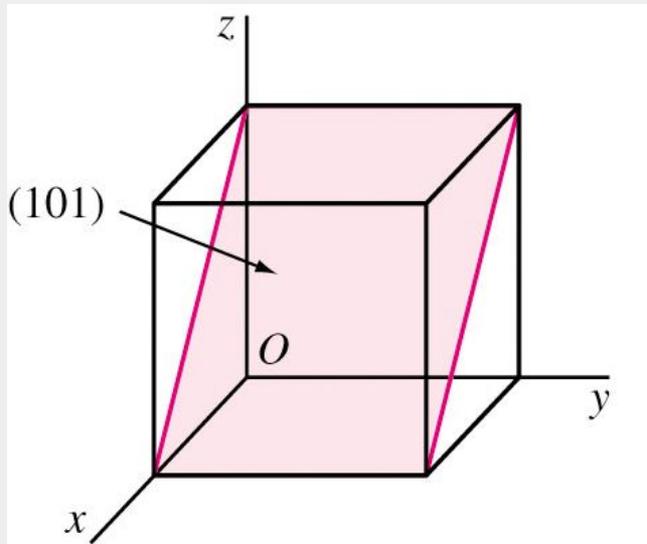


- Le intercette del piano agli assi x, y, z sono 1, ∞ e ∞
- Prendendo i reciproci, si ottiene (1,0,0)
- Gli indici di Miller sono (100)



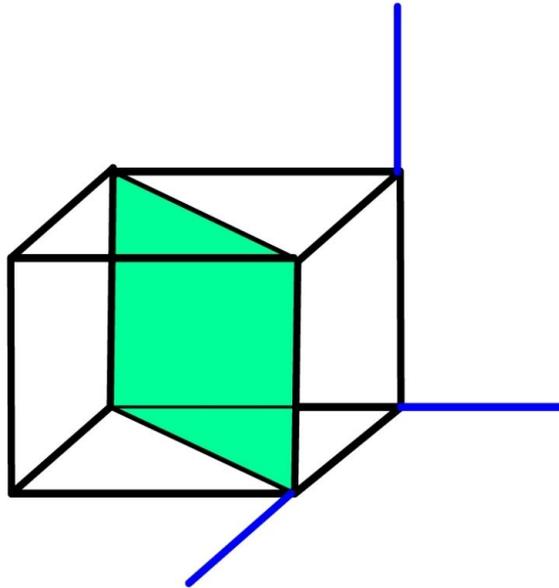
- Le intercette sono $1/3$, $2/3$ e 1
- Prendendo i reciproci, si ottiene (3, $3/2$, 1)
- Moltiplicando per 2, si ottiene (6,3,2)
- Gli indici di Miller sono (632).

Indici di Miller per i piani



- Diagrammare il piano (101)
 - Prendendo i reciproci degli indici, si ottiene $(1 \infty 1)$
 - Le intercette del piano sono $x = 1$, $y = \infty$ (parallelo a y) e $z = 1$
-
- Diagrammare 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 $z = 1$

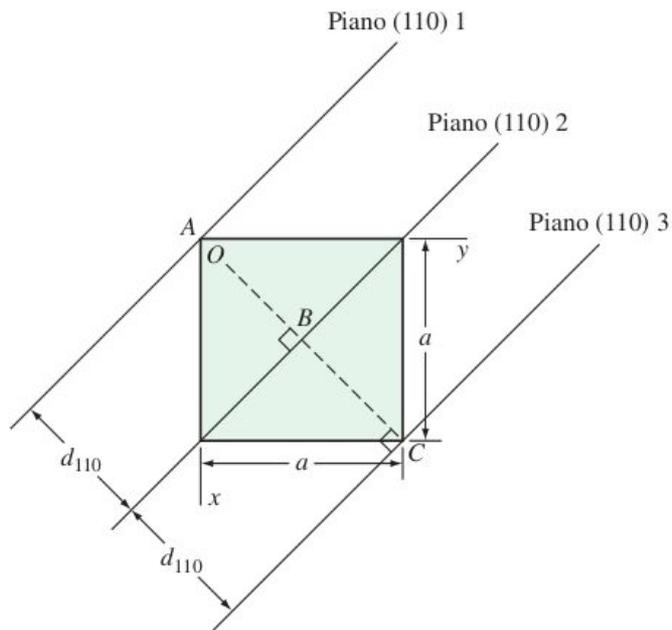
Indici di Miller per i piani



Per mostrare questo piano di una singola cella unitaria, si sposta l'origine lungo la direzione positiva dell'asse y di 1 unità
Solo per il sistema cubico gli indici di direzione di una "direzione" perpendicolare al piano sono uguali a quelli del piano stesso

- Diagrammare il piano $(1 \bar{1} 0)$
- I reciproci sono $(1, -1, \infty)$
- Le intercette sono $x = 1, y = -1$ e $z = \infty$ (parallela all'asse z)

Indici di Miller per i piani



Lo spazio interplanare tra piani paralleli vicini con gli stessi indici di Miller sono indicati con d_{hkl} , e la distanza fra di essi e' data da :

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

Indici di Miller per i piani

Scegliere un piano che non passa per l'origine

Determinare le intercette x , y , z del piano

Trovare i reciproci delle intercette

Frazioni?

Si

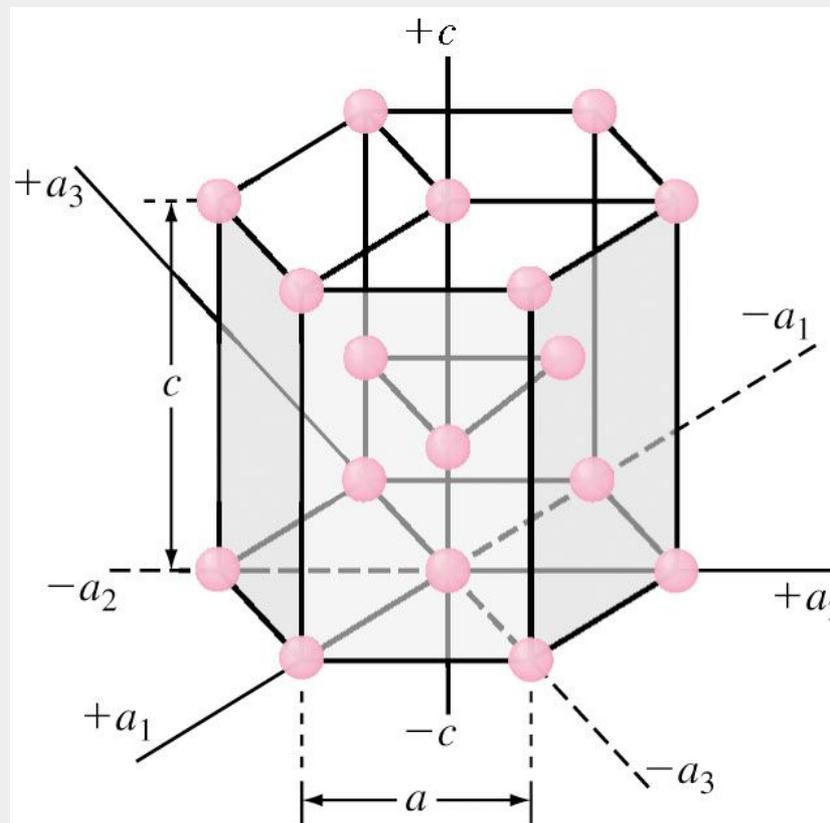
Mettere una "barra" sugli indici negativi

Eliminare la frazione moltiplicando per un intero per determinare il minore set di numeri

Mettere in parentesi (hkl) dove h , k , l sono gli indici di Miller del piano cristallino cubico per gli assi x , y , z . Es: (111)

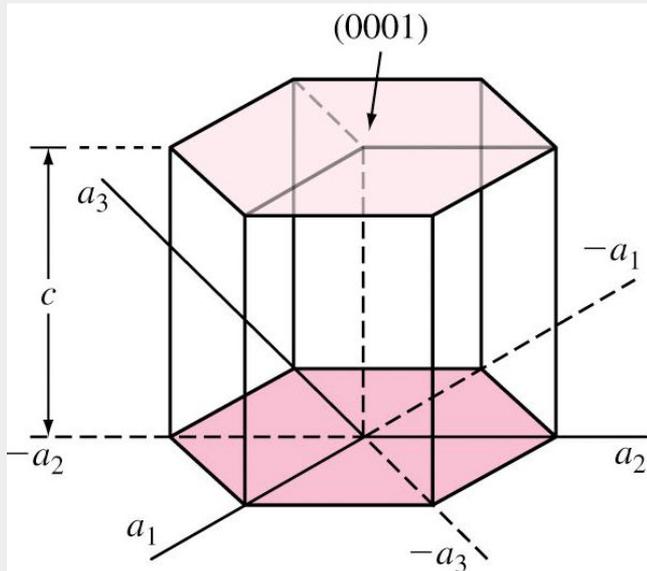
Piani e direzioni per Celle Unitarie Esagonali: Cenni

- Si usano quattro indici (hkil), detti indici Miller-Bravais
- Sono utilizzati quattro assi (a_1 , a_2 , a_3 e c)
- I reciproci dell'intercetta che un piano cristallino ha con gli assi a_1 , a_2 , a_3 e c danno, rispettivamente, gli indici h , k , i e l



Piani e direzioni per Celle Unitarie Esagonali: Cenni

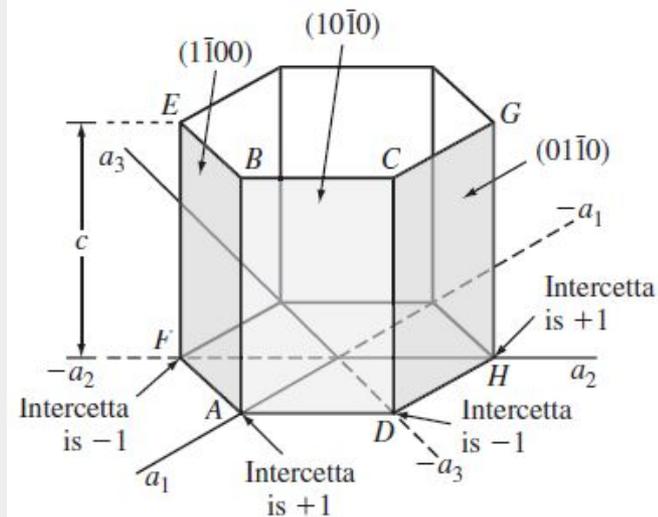
- Solo un paio di esempi su piani importanti



Piani basali (notate si indica ovviamente quello che non passa per l'origine):

$$\text{intercette } a_1 = \infty \quad a_2 = \infty \quad a_3 = \infty \quad c = 1$$

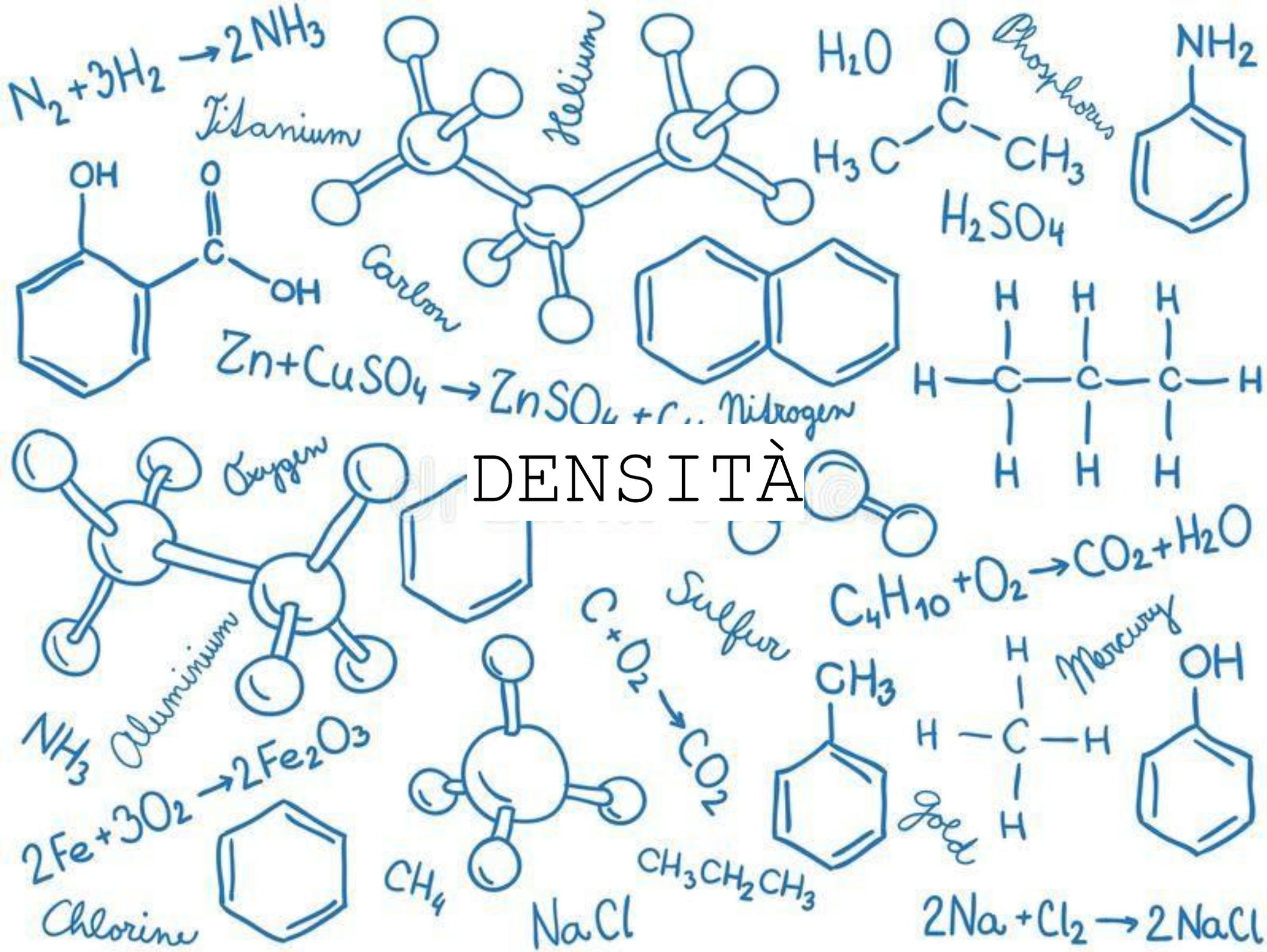
$$(hkli) = (0001)$$



Piani prismatici, ad esempio per il piano ABCD:

$$\text{intercette } a_1 = 1 \quad a_2 = \infty \quad a_3 = -1 \quad c = \infty$$

$$(hkli) = (10\bar{1}0)$$

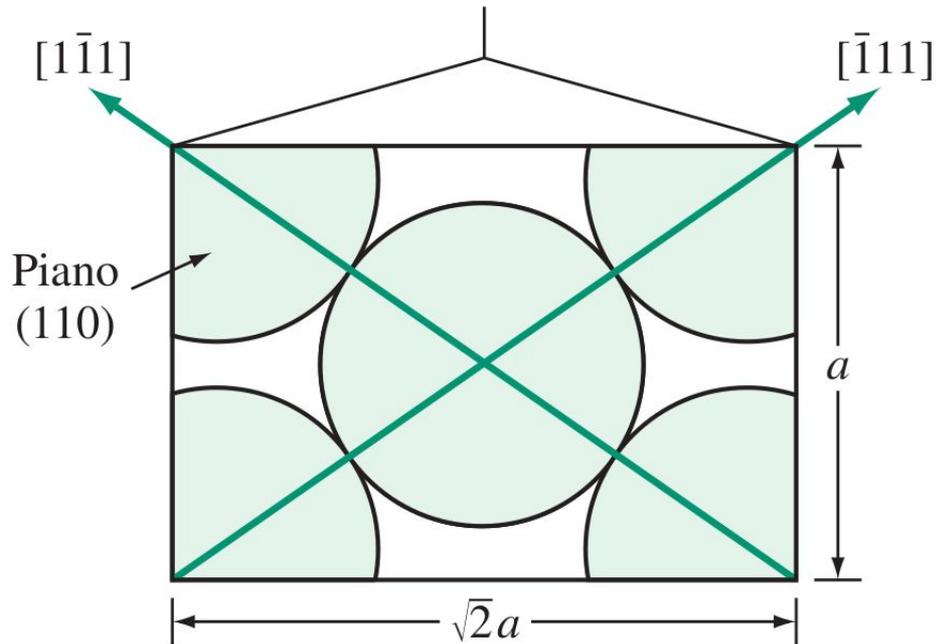


Densità volumetrica , planare e lineare

- Utilizzando il modello a sfere rigide per descrivere la struttura cristallina di una cella elementare di un metallo e utilizzando i **valori di raggio atomico ottenuti mediante diffrazione dei raggi X**, e' possibile definire il **valore della densità**
- **Valori inferiori della densità sperimentale rispetto a quella teorica potrebbe essere attribuita all'assenza di atomi in alcuni siti atomici (vacanze), a difetti**

$$\text{Densità volumetrica del metallo} = \rho_v = \frac{\text{massa/cella elementare}}{\text{volume/cella elementare}}$$

Densità volumetrica



Il Rame CFC ha una massa di 63.54 g/mol ed un raggio di 0.1278 nm:

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

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

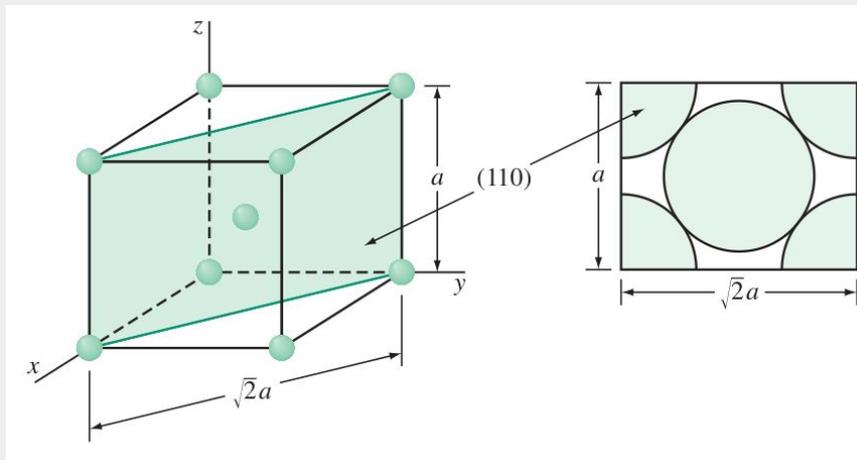
La cella unitaria CFC ha 4 atomi

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

$$\rho_v = \frac{m}{V} = \frac{4.22 \times 10^{-28} \text{ Mg}}{4.70 \times 10^{-29} \text{ m}^3} = 8.98 \text{ Mg/m}^3 \quad (8.98 \text{ g/cm}^3)$$

Densità Planare e lineare

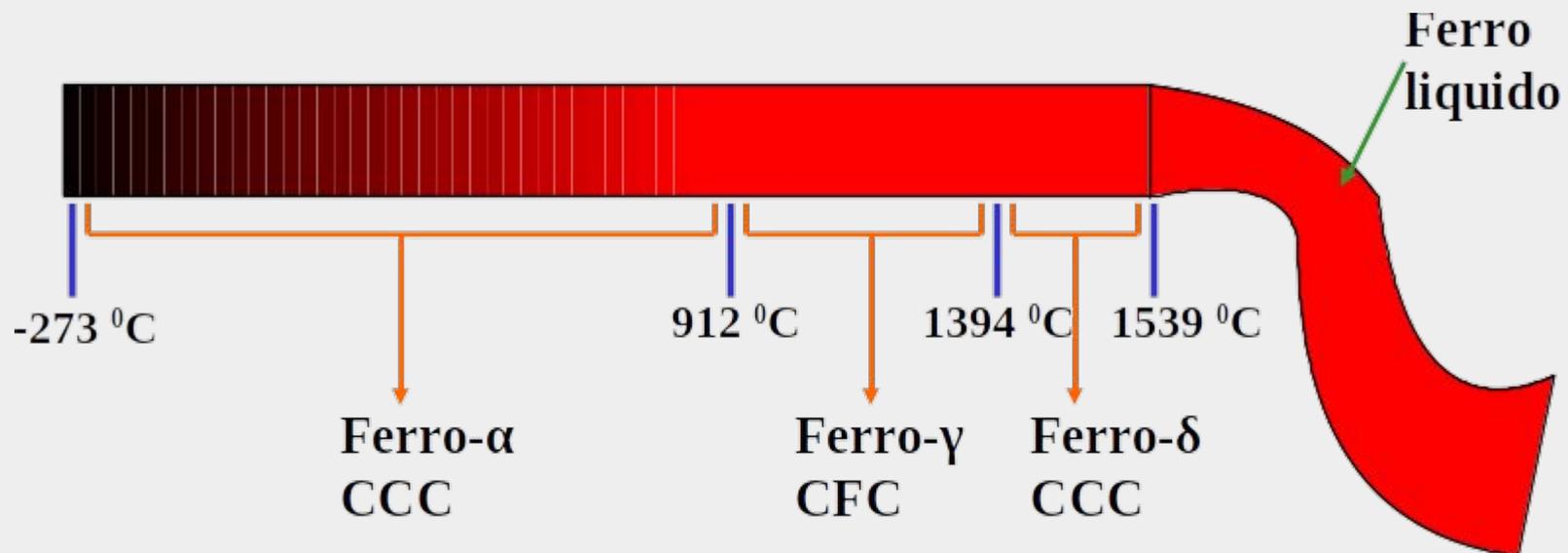
Densità planare del metallo = $\rho_p = \frac{\text{numero equivalente di atomi i cui centri sono tagliati dall'area in esame}}{\text{area selezionata}}$.

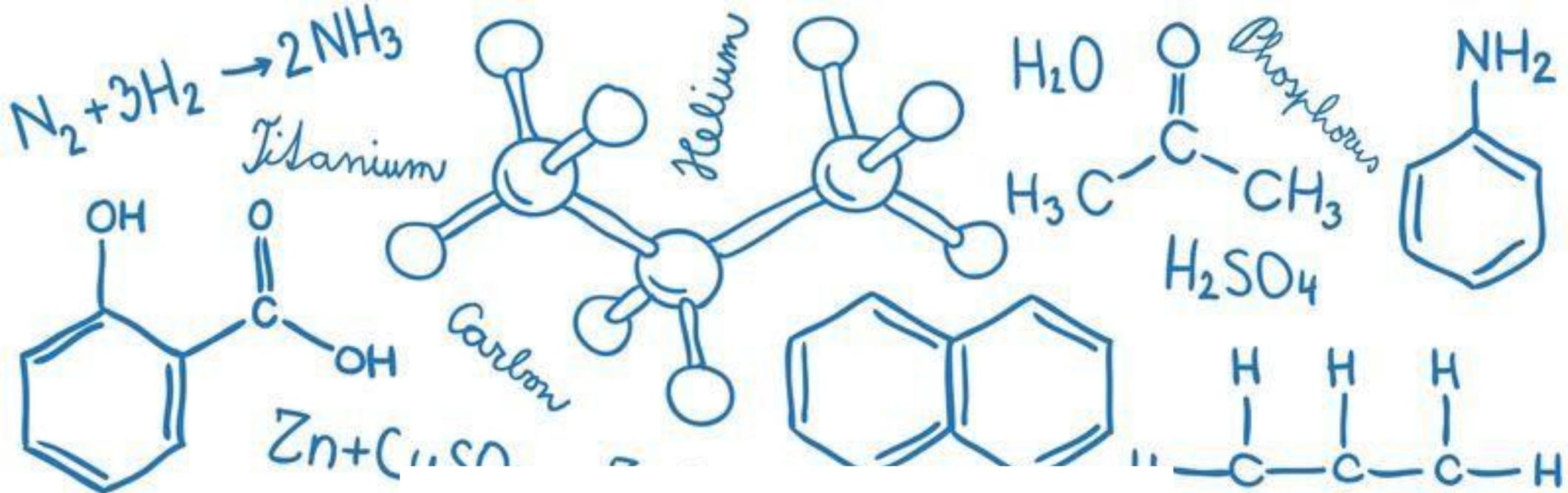


Densità atomica lineare = $\rho_l = \frac{\text{numero di diametri atomici intersecati dalla linea considerata}}{\text{lunghezza della linea considerata}}$.

Polimorfismo

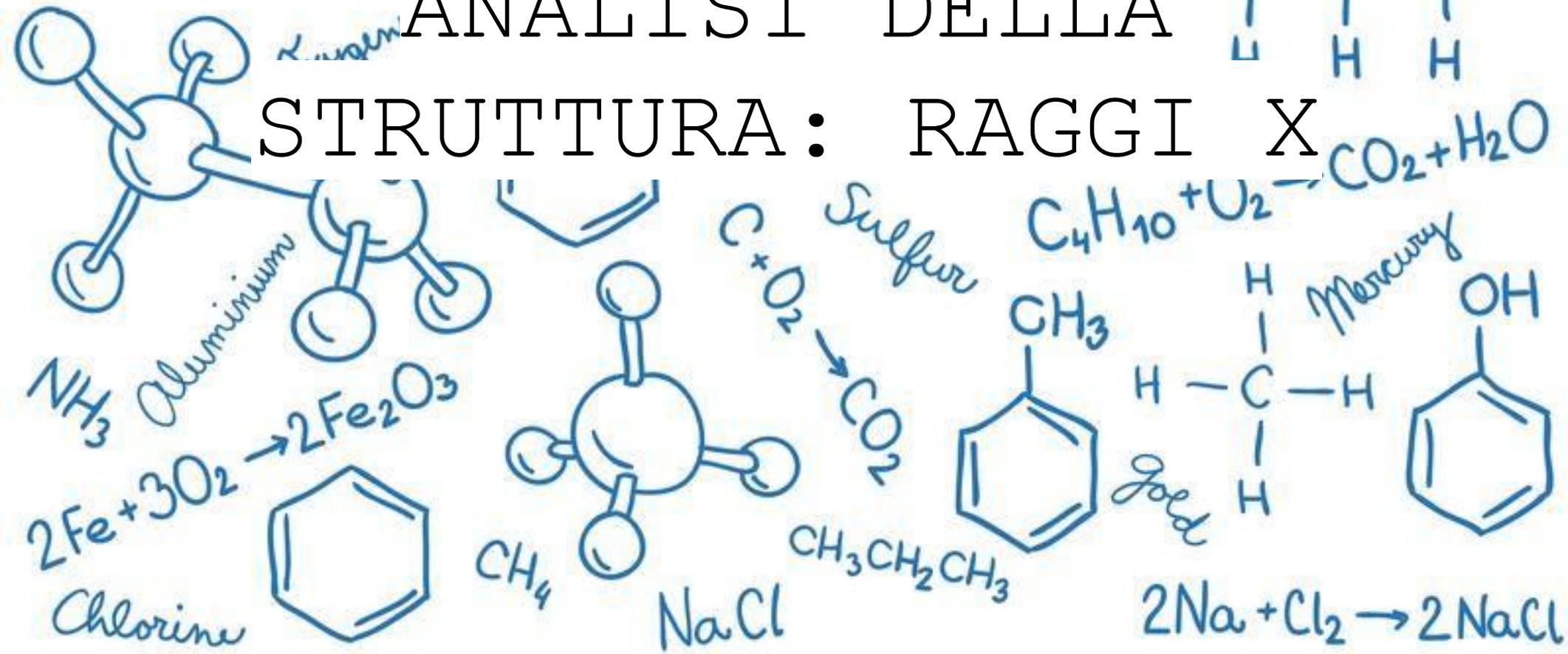
- I metalli esistono in più forme cristalline. Questo è detto polimorfismo
- La temperatura e la pressione provocano cambiamenti nelle forme cristalline.
- Esempio: il ferro esiste sia nella forma CCC sia CFC in funzione della temperatura. (puo' avere stesso reticolo ma costante reticolare diversa)





ANALISI DELLA

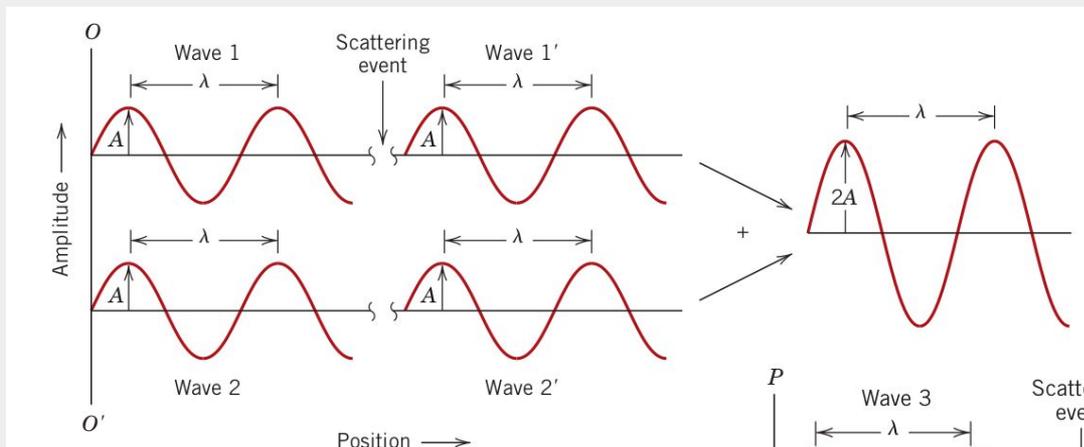
STRUTTURA: RAGGI X



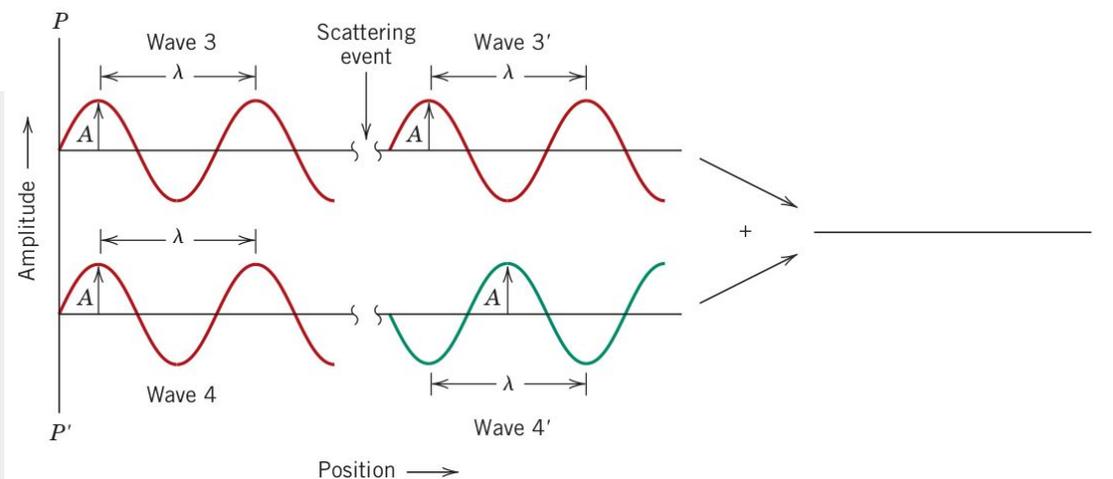
Diffrazione onda

L'onda incontra una serie di ostacoli che sono disposti ad intervalli regolari che:

1. sono in grado di diffrangere l'onda
2. sono separati da distanze compatibili con la lunghezza dell'onda stessa



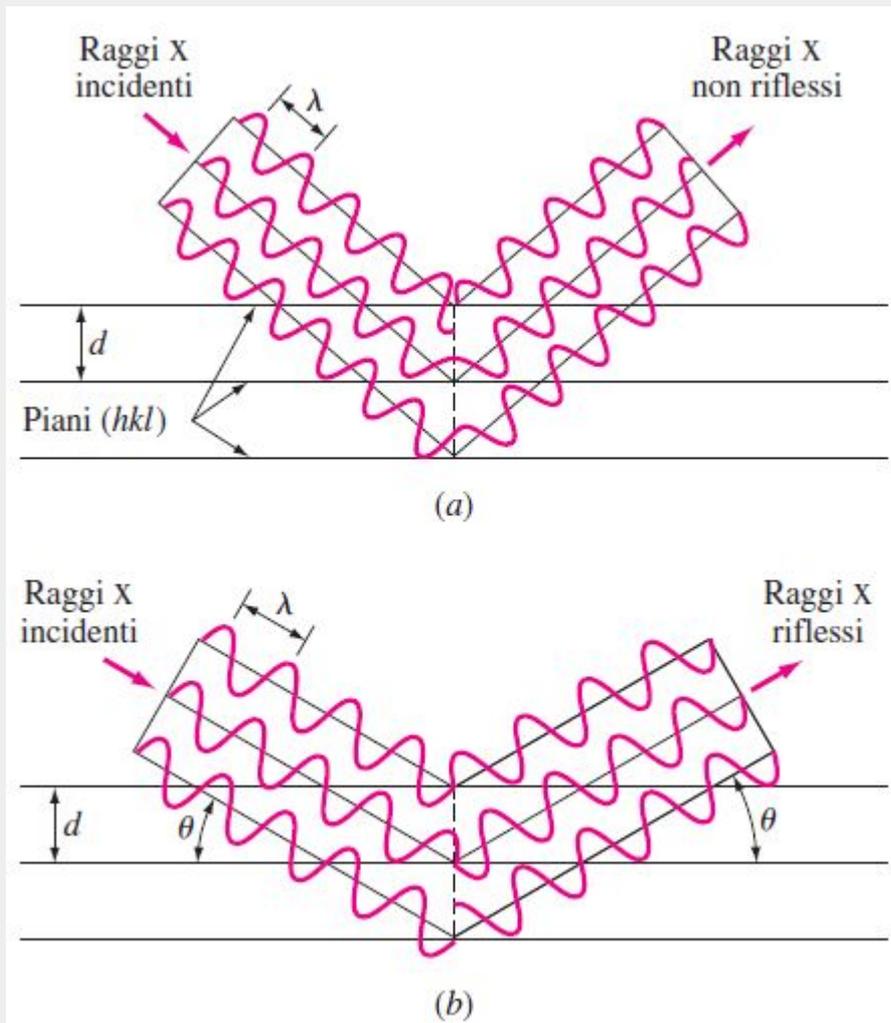
Tra onde diffuse posso avere interferenze costruttive o distruttive



Raggi X

- Informazioni sulla struttura cristallina si ottengono con i raggi-X
- **I raggi-X utilizzati hanno lunghezza d'onda (0.05 - 0.25 nm) dello stesso ordine di grandezza delle distanze tra i piani del reticolo cristallino (distanze interatomiche)**
- **I piani cristallini del metallo bersaglio agiscono come specchi che riflettono il fascio di raggi-X**
 - Se i raggi emessi da una famiglia di piani sono **fuori fase** (come nel caso di angolo di incidenza arbitrario) **non viene prodotto un fascio rinforzato**
 - Se i raggi emessi sono **in fase**, sono prodotti fasci rinforzati

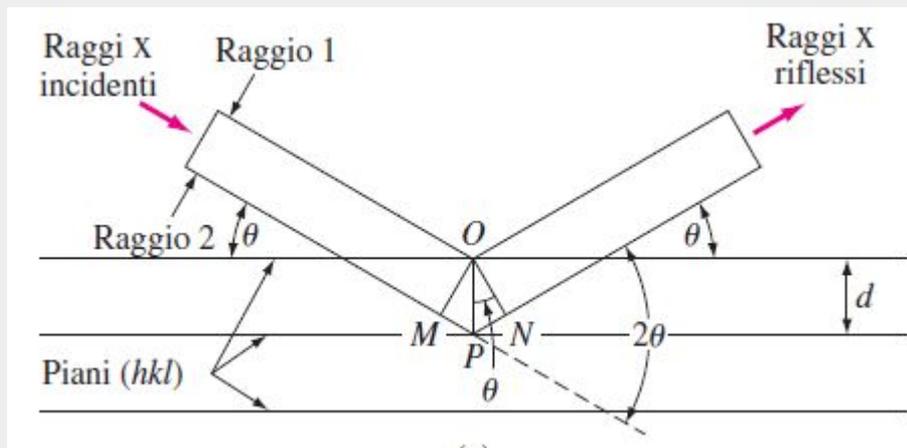
Raggi X



- Consideriamo piani paralleli con gli stessi indici di Miller
- Se i raggi emessi da una famiglia di piani sono **fuori fase** (come nel caso di angolo di incidenza arbitrario) **avremo un'interferenza distruttiva**
- Se i raggi emessi sono **in fase**, **avremo un'interferenza costruttiva**

Raggi X

Per raggi riflessi da piani differenti, per essere in fase la distanza extra percorsa da un raggio dovrebbe essere un intero multiplo della lunghezza d'onda λ (O e P due atomi appartenenti ai piani)



$$n\lambda = MP + PN \quad (n = 1, 2, \dots)$$

n è l'ordine di diffrazione

Se d_{hkl} è la distanza interplanare,

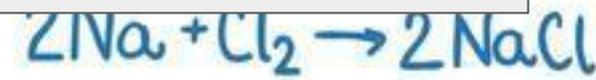
allora, $MP = PN = d_{hkl} \cdot \sin\theta$

$$n \lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta)$$

LEGGE DI BRAGG: n numero intero tale che moltiplicato per il seno di theta non superi l'unità (interferenza costruttiva)

$$n \lambda + \frac{\lambda}{2} = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta)$$

Interferenza
distruttiva



Raggi X

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

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

$$n = 1$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}$$

La distanza fra due piani e' funzione degli indici di Miller e dei parametro, o parametri, cristallografici. Ad esempio nel caso di una struttura cubica....

I materiali amorfi quindi non mostrano diffrazione dei raggi-X con picchi come nel caso dei materiali cristallini

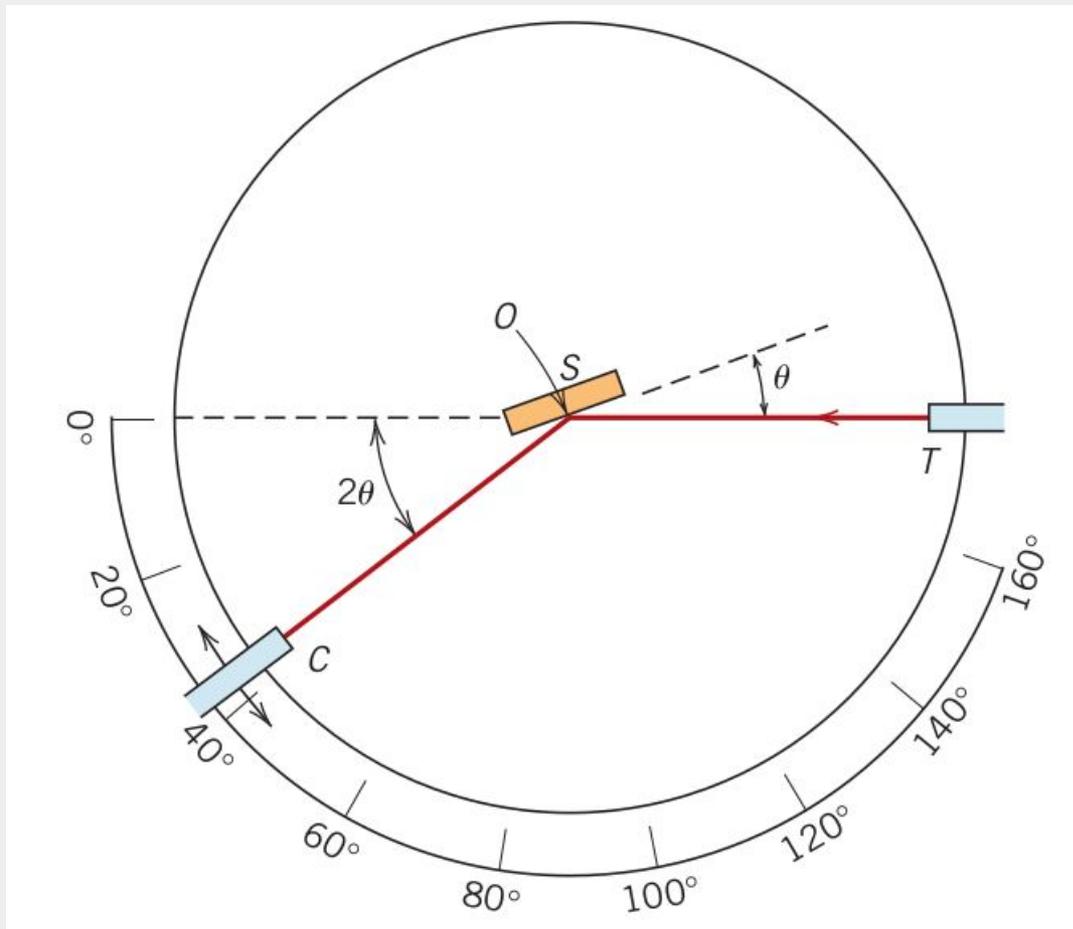
Raggi X

L'equazione di Bragg rappresenta una condizione necessaria ma non sufficiente:

- specifica quando avviene la diffrazione per celle che hanno atomi solo ai vertici
 - ma altri atomi presenti in altre posizioni, ad esempio celle CFC o CCC, sono ulteriori centri di diffrazione
- Si ha dunque l'assenza di alcuni fasci diffratti che invece si dovrebbero avere data l'equazione, quindi abbiamo ulteriori condizioni, ad esempio:
 - per reticoli cubici semplici sono possibili riflessioni da tutti i piani senza restrizioni sui valori h , k , ed l
 - strutture CCC, $h + k + l$ deve essere dispari
 - celle CFC, h , k , ed l devono essere tutti pari o dispari

Raggi X

Il campione viene ridotto in polvere, così da avere frammenti orientati in modo casuale



Dal punto T ha origine il fascio di raggi-X

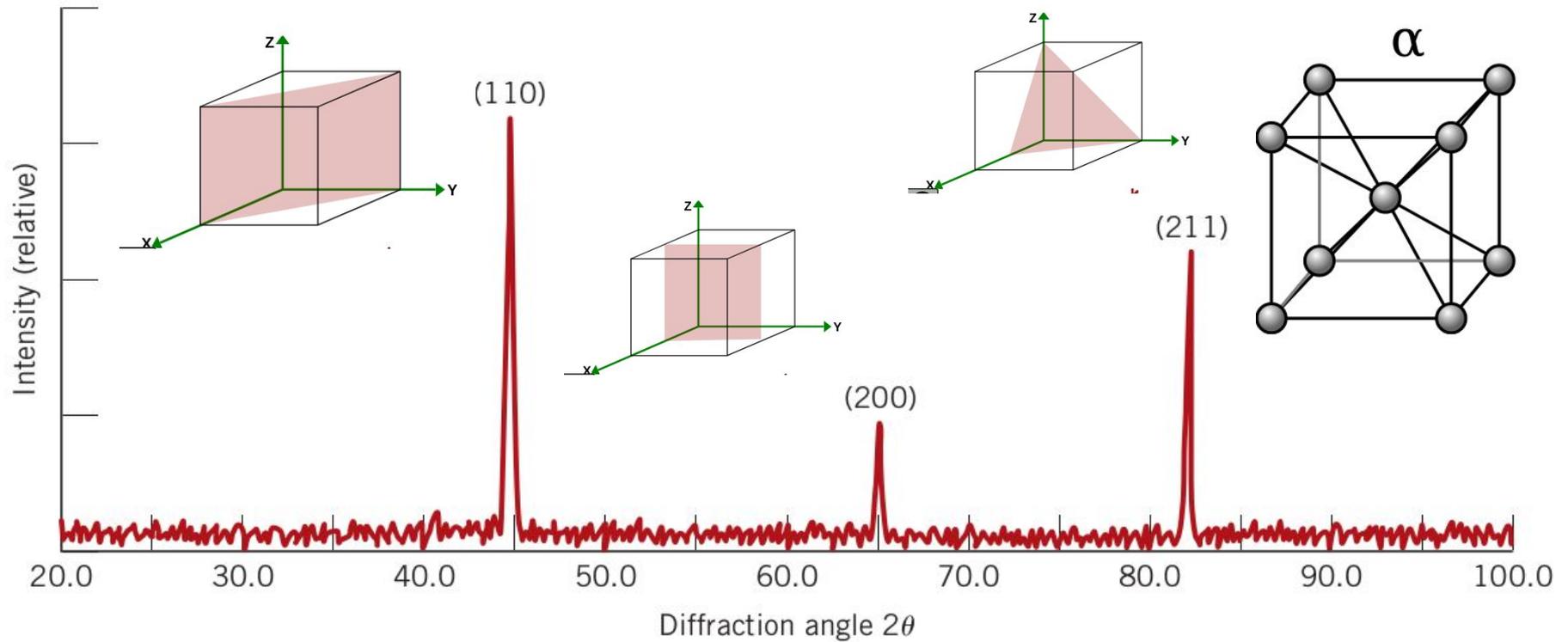
in C c'è il rivelatore

Chlorine

NaCl

$2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$

Raggi X



I raggi X sono riflessi dalle nubi elettroniche e quindi **l'intensità delle radiazioni diffratte dipendono da quanto sono densamente popolati da atomi ricchi di elettroni i piani cristallini su cui avviene la diffrazione (alpha Fe)**

Raggi X

La **posizione dei picchi** è legata alle distanze interplanari che sono legate a loro volta agli assi cristallografici!



Informazioni sulla cella elementare e sulle operazioni di simmetria

L'**intensità dei picchi** è legata a quanta radiazione viene riflessa con la struttura atomica (coordinamento locale)



Informazioni sulle posizioni atomiche nella cella elementare!

La **forma dei picchi** è legata alla morfologia dei cristalli e alla loro difettività estesa (strain, texture).



Informazioni sulla morfologia e difettività del materiale