

Solidi cristallini.

I solidi cristallini sono caratterizzati da una distribuzione regolare delle particelle nello spazio. Il modo in cui le particelle costituenti il cristallo sono disposti nello spazio determina la struttura del cristallo. Poiché la distribuzione delle particelle è ordinata, ne consegue che le particelle sono disposte in un reticolo tridimensionale.

In un reticolo tridimensionale le direzioni e gli angoli da definire sono tre ciascuno ed essi sono rispettivamente :

a, b, c ed angoli : α (tra **b** e **c**), β (tra **a** e **c**) e γ (tra **a** e **b**).

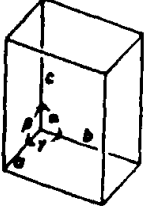
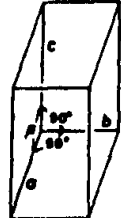
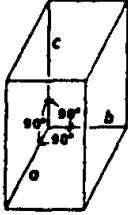
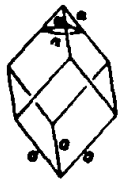
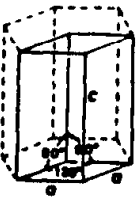
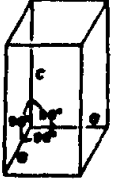
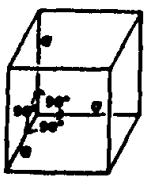
È da tenere presente che l'unità base ovvero cella elementare può essere scelta arbitrariamente cfr. lucido, ma si scelgono in genere in modo da generare una cella più semplice e conveniente, ovvero si cerca di scegliere una cella che ha volume minimo ed angoli più vicini a 90° .

La cella elementare viene inoltre scelta in modo che ciascun atomo o ione che si trovi nella cella sia circondato dal medesimo intorno. Altrimenti, l'unità considerata non è una cella elementare ovvero l'unità ripetitiva del reticolo cristallino.

In un reticolo cristallino ogni incrocio di piani cristallografici = nodo cristallografico (vedere definizione del nodo) ha un ugual intorno e di conseguenza la cella elementare si ripete in tutto il cristallo senza lasciare lacune, coincidendo volta a volta con ogni posizione atomica.

Pertanto essa deve avere una forma di un parallelepipedo. Si può dimostrare che le strutture cristalline possono essere raggruppati in sette diversi sistemi:

I sette sistemi cristallografici con relative celle elementari
 (≠ significa «non necessariamente uguale»)

Sistema	Cella	Costanti reticolari	Simmetria della cella
triclinico		$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	$\bar{1}$
monoclinico		$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	$2/m$
rombico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	$m m m$
romboedrico		$\alpha = \beta = \gamma \neq 120^\circ \neq 90^\circ$ $a = b = c$	$\bar{3} m$
esagonale		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	$6/m m m$
tetragonale		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	$4/m m m$
monometrico o cubico		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	$m \bar{3} m$

che si possono distinguere in gruppi monometrico, dimetrico e trimetrico a seconda che $a = b = c$, $a = b \neq c$, $a \neq b \neq c$.

Come visto precedentemente la scelta della cella può essere arbitraria (vedere lucido reticolo bidimensionale) anche se vi sono criteri empirici che ci guidano alla scelta appropriata della cella che ricordiamo è il volume minimo ed angoli più vicini a 90°. Inoltre si cerca di scegliere una cella che abbia le stesse proprietà di simmetria del cristallo macroscopico.

Tuttavia la condizione necessaria è che la cella deve essere scelta in modo che ciascun atomo della cella abbia lo stesso intorno in modo da poter descrivere per traslazione unitaria tutto il cristallo.

Nel 1848, A.Bravais dimostrò che vi sono in tutto 14 possibili distribuzioni spaziali dei atomi nei sette sistemi cristallografici che soddisfano questa condizione.

I tipi di reticoli di Bravais sono i seguenti:

1. primitivo o semplice (P)

2. a facce centrate (F)

3. a corpo centrato (I)

4. a base centrata (A,B,C a seconda della faccia centrata: A significa che la faccia opposta al piano bc è centrata).

Non tutti i tipi di reticoli sono permessi per i vari sistemi cristallografici, i reticoli permessi sono illustrati Figura 1:

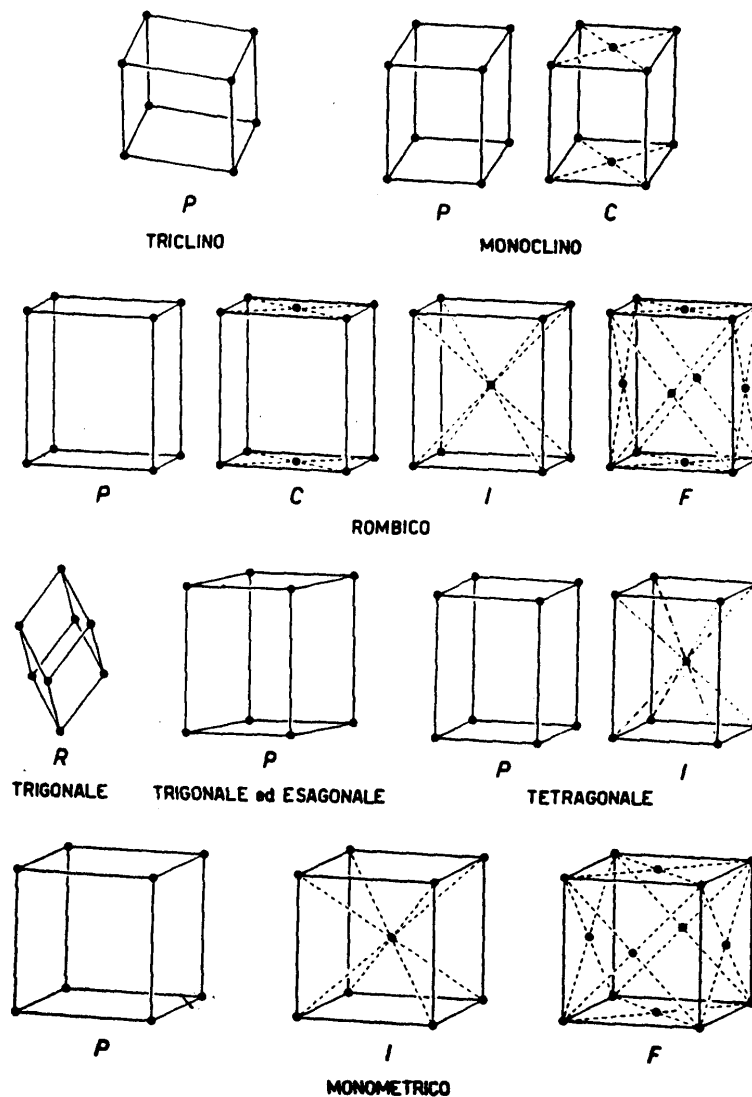


Figura 1. I 14 reticoli di Bravais

Impaccamenti Compatti (Strutture di tipo A)

La struttura di molti solidi costituiti da particelle della stessa dimensione può essere facilmente derivata dal modello di impaccamento degli atomi considerandoli come sfere rigide che sono poste a contatto. È evidente che facendo così assumiamo che ogni atomo abbia un proprio raggio che sarà a seconda del tipo di solido un raggio di van der Waals nei cristalli atomici e quelli molecolari, mentre nei cristalli ionici saranno raggi ionici, raggi covalenti in quelli covalenti ecc.

Se consideriamo delle sfere dello stesso raggio, l'impaccamento più compatto è quello esagonale che è generalmente preferito perché essendo gli atomi più vicini maggiori sono le forze attrattive, rispetto ad un impaccamento ad esempio di tipo cubico.

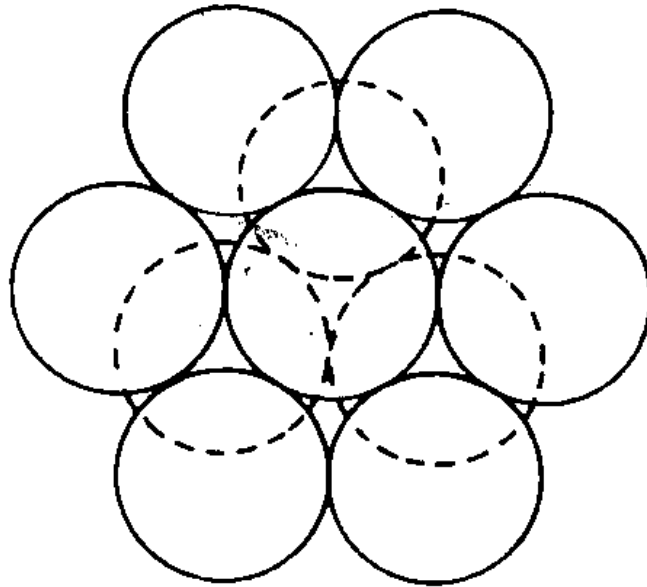


Figura 2. Impaccamento esagonale compatto di sfere di raggio uguale

Se noi sovrapponiamo un altro strato esagonale compatto alla sequenza dei piani riportata in Figura 2, possiamo osservare che il terzo può essere in corrispondenza del primo strato, oppure invertito creando sequenze di piani del tipo ABA (h.c.p. : hexagonal close packing = esagonale compatto Figura 3) oppure sequenze del tipo ABCABC... creando un cubico compatto (c.c.p.: cubic compact packing = cubico compatto, Figura 4)

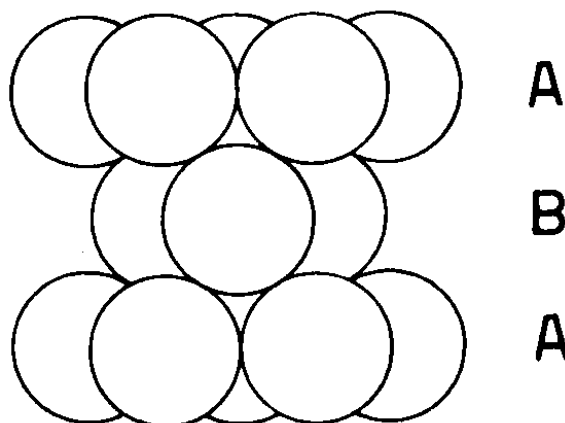


Figura 3. impaccamento esagonale compatto

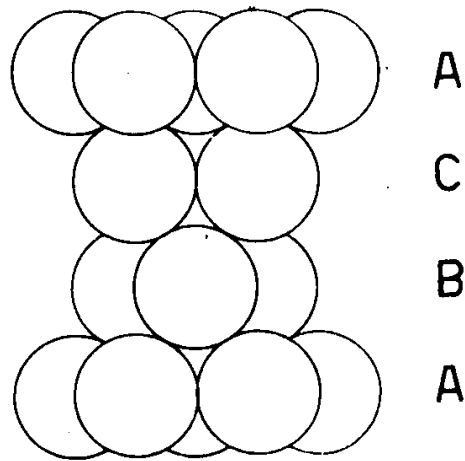


Figura 4. Impaccamento cubico compatto

Non è forse immediato rendersi conto come questi impaccamenti siano correlati con i reticoli di Bravais, tuttavia, il cubico compatto corrisponde ad un reticolo cubico a facce centrate mentre l'esagonale compatto corrisponde ad un reticolo esagonale primitivo come si può notare da

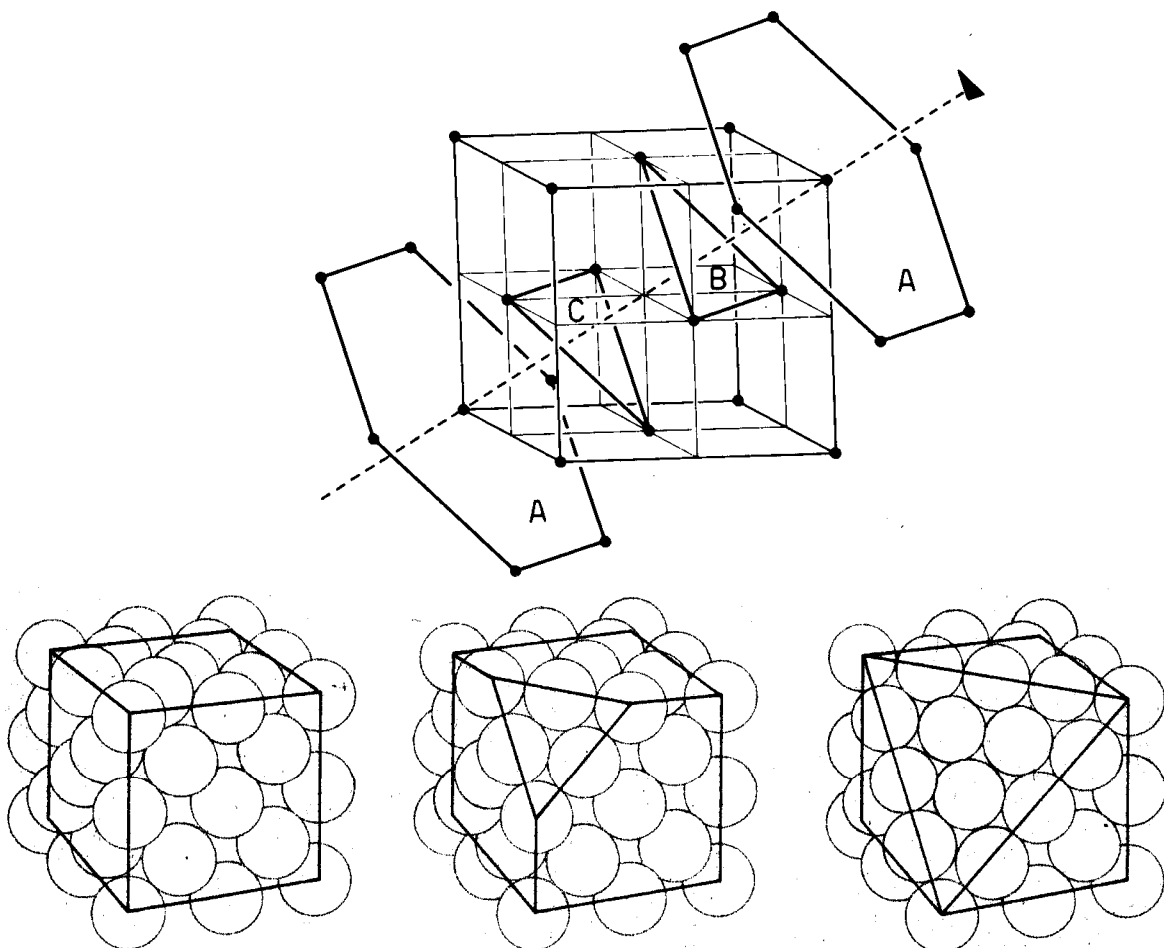


Figura 5. Relazione tra impaccamento esagonale compatto e la struttura cubica a facce centrate

Crystal structures of the elements

The data given are at room temperature for the most common form, or at the stated temperature in deg K.

H¹ 4K hcp 3.75 6.12																	He⁴ 2K hcp 3.57 5.83																												
Li 78K bcc 3.491	Be hcp 2.27 3.59											B rhomb. 3.567	C diamond 5.66 (N ₂)	N 20K cubic 5.66 (N ₂)	O complex (O ₂)	F	Ne 4K fcc 4.46																												
Na 5K bcc 4.225	Mg hcp 3.21 5.21	← Crystal structure → ← a lattice parameter, in Å → ← c lattice parameter, in Å →																Al fcc 4.05	Si diamond 5.430	P complex	S complex	Cl complex (Cl ₂)	Ar 4K fcc 5.31																						
K 5K bcc 5.225	Ca fcc 5.58	Sc hcp 3.31 5.27	Ti hcp 2.95 4.68	V bcc 3.03	Cr bcc 2.88	Mn cubic complex	Fe bcc 2.87	Co hcp 2.51 4.07	Ni fcc 3.52	Cu fcc 3.61	Zn hcp 2.66 4.95	Ga complex	Ge diamond 5.658	As rhomb.	Se hex. chains	Br complex (Br ₂)	Kr 4K fcc 5.64																												
Rb 5K bcc 5.585	Sr fcc 6.08	Y hcp 3.65 5.73	Zr hcp 3.23 5.15	Nb bcc 3.30	Mo bcc 3.15	Tc hcp 2.74 4.40	Ru hcp 2.71 4.28	Rh fcc 3.80	Pd fcc 3.89	Ag fcc 4.09	Cd hcp 2.98 5.62	In tetr. 3.25 4.95	Sn (α) diamond 6.49	Sb rhomb.	Te hex. chains	I complex (I ₂)	Xe 4K fcc 6.13																												
Cs 5K bcc 6.045	Ba bcc 5.02	La hex. 3.77 ABAC	Hf hcp 3.19 5.05	Ta bcc 3.30	W bcc 3.16	Re hcp 2.76 4.46	Os hcp 2.74 4.32	Ir fcc 3.84	Pt fcc 3.92	Au fcc 4.08	Hg rhomb.	Tl hcp 3.46 5.52	Pb fcc 4.95	Bi rhomb.	Po sc 3.34	At —	Rn —																												
Fr —	Ra —	Ac fcc 5.31	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Ce fcc 5.16</td> <td>Pr hex. 3.67 ABAC</td> <td>Nd hex. 3.66</td> <td>Pm —</td> <td>Sm complex</td> <td>Eu bcc 4.58</td> <td>Gd hcp 3.63 5.78</td> <td>Tb hcp 3.60 5.70</td> <td>Dy hcp 3.59 5.65</td> <td>Ho hcp 3.58 5.62</td> <td>Er hcp 3.56 5.59</td> <td>Tm hcp 3.54 5.56</td> <td>Yb fcc 5.48</td> <td>Lu hcp 3.50 5.55</td> </tr> <tr> <td>Th fcc 5.08</td> <td>Pa tetr. 3.92 3.24</td> <td>U complex</td> <td>Np complex</td> <td>Pu complex</td> <td>Am hex. 3.64 ABAC</td> <td>Cm —</td> <td>Bk —</td> <td>Cf —</td> <td>Es —</td> <td>Fm —</td> <td>Md —</td> <td>No —</td> <td>Lr —</td> </tr> </table>															Ce fcc 5.16	Pr hex. 3.67 ABAC	Nd hex. 3.66	Pm —	Sm complex	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	Tb hcp 3.60 5.70	Dy hcp 3.59 5.65	Ho hcp 3.58 5.62	Er hcp 3.56 5.59	Tm hcp 3.54 5.56	Yb fcc 5.48	Lu hcp 3.50 5.55	Th fcc 5.08	Pa tetr. 3.92 3.24	U complex	Np complex	Pu complex	Am hex. 3.64 ABAC	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —
Ce fcc 5.16	Pr hex. 3.67 ABAC	Nd hex. 3.66	Pm —	Sm complex	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	Tb hcp 3.60 5.70	Dy hcp 3.59 5.65	Ho hcp 3.58 5.62	Er hcp 3.56 5.59	Tm hcp 3.54 5.56	Yb fcc 5.48	Lu hcp 3.50 5.55																																
Th fcc 5.08	Pa tetr. 3.92 3.24	U complex	Np complex	Pu complex	Am hex. 3.64 ABAC	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —																																

Oltre alle strutture compatte, si incontra spesso strutture più aperte come il **cubico a corpo centrato** oppure **cubico semplice o primitivo** che deriva da un impaccamento di atomi a 90°. È da notare che in una struttura cubica a corpo centrato il numero di coordinazione è 8. Il volume occupato è 68%.

Infine, la struttura **cubica semplice** ha un numero di coordinazione 6 ed un volume occupato del 52%.

Strutture di tipo AB_x

In generale quando si hanno solidi costituiti da particelle di raggio diverso come per esempio solidi ionici possiamo prevedere le strutture possibili in base ai valori dei raggi ionici.

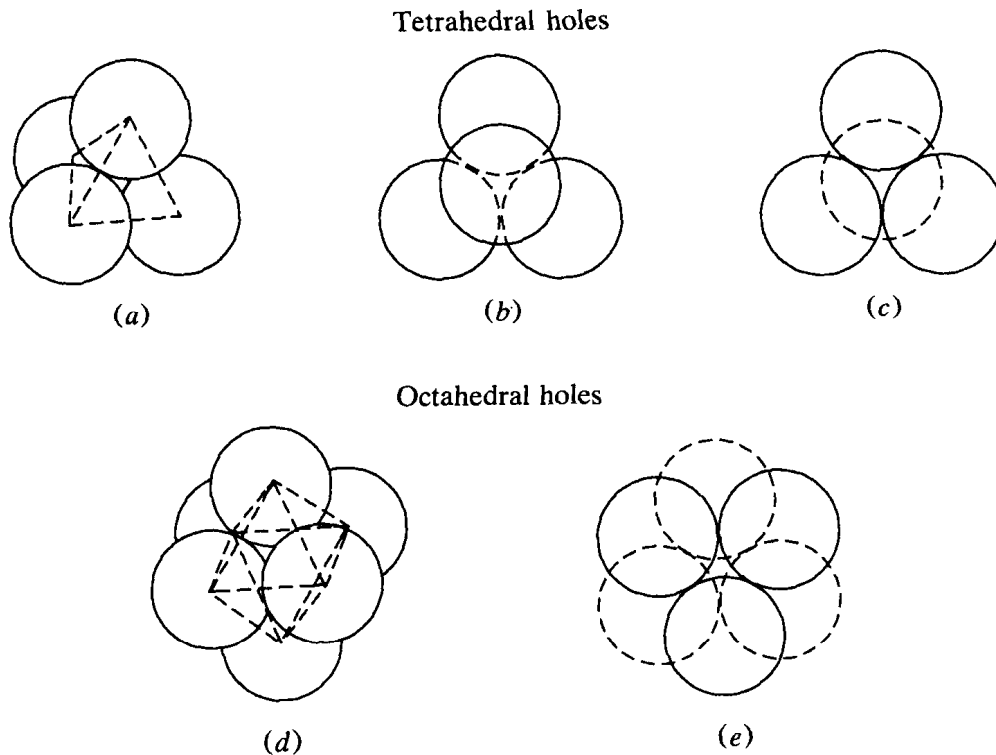
Questo può essere fatto se consideriamo più dettagliatamente come sono fatti impaccamenti compatti. Se osserviamo con attenzione l'impaccamento esagonale osserviamo che per sovrapposizione degli strati si generano due tipi di siti :

Siti tetraedrici.

come si vede dalla Figura 7, vi è uno spazio libero associato con le quattro sfere che sono ai vertici di un tetraedro. Pertanto lo spazio libero si chiama sito tetraedrico. È da notare che ogni sfera è a contatto con tre sfere nel piano superiore e tre sfere nel piano inferiore, pertanto ad ogni sfera sono associati due siti tetraedrici!

Siti ottaedrici

Oltre al sito tetraedrico è presente anche il sito ottaedrico che si trova al centro di 6 sfere e come si può osservare dalla figura vi è un sito ottaedrico per ogni sfera.



Various ways to visualize tetrahedral and octahedral holes. A tetrahedral hole in the center of (a) a tetrahedron viewed from the side, (b) a triangle of spheres with a fourth sphere sitting on top, and (c) a triangle of spheres placed atop a single sphere. An octahedral hole in the center of (d) an octahedron viewed as four spheres in a square with one on top and one on the bottom and (e) an octahedron viewed as a triangle of spheres placed atop another triangle of spheres rotated 60° from the first.

Figura 7. Siti tetraedrici e ottaedrici in un impaccamento esagonale compatto.

E' chiaro che a seconda del tipo di reticolo, esistono diversi interstiziali in cui il numero di coordinazione può assumere valori da 3 a 12.

Le dimensioni dei vari siti interstiziali in funzione del raggio dell'anione (o meglio lo ione più grande) sono correlate con le dimensioni delle sfere del reticolo esagonale e le loro dimensioni possono essere calcolate considerando le relazioni spaziali nei reticoli, come esemplificato Figura 8 per il sito cubico (CN=8):

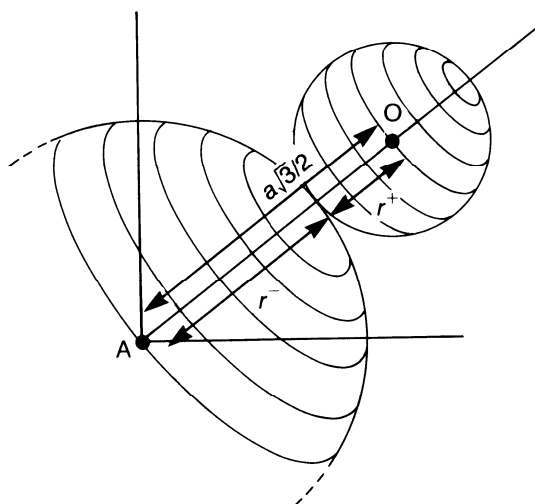
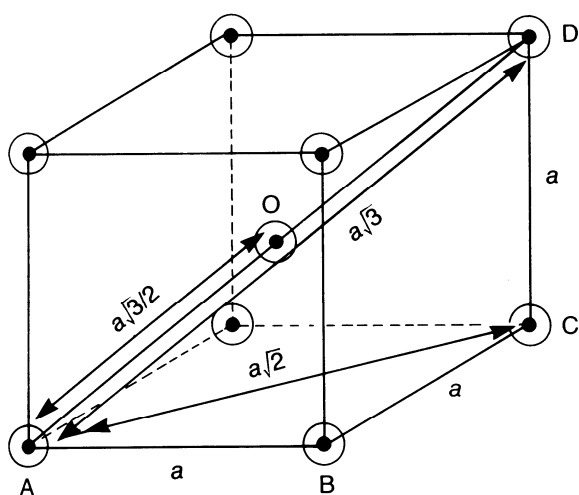


Figura 8. Relazioni strutturali nel caso della struttura di CsCl: assumendo che l'impaccamento sia di tipo compatto si può calcolare la relazione $r^+ / r^- = 0.732$.

Analogamente si può calcolare la dimensione per il sito ottaedrico

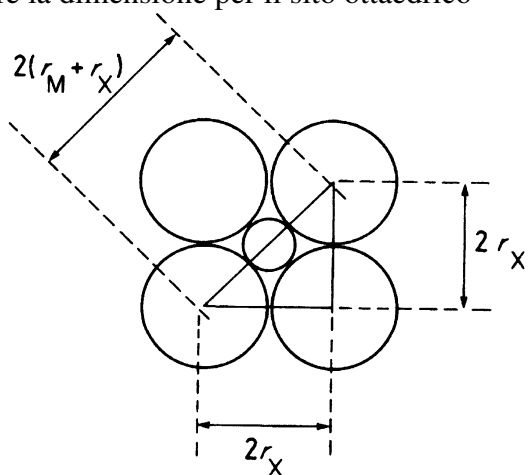


Figura 9. Relazioni strutturali per il sito ottaedrico in un composto generico dalla formula MX.

Applicando il teorema di Pitagora:

$$(2r_M)^2 + (2r_X)^2 = [2(r_M + r_X)]^2, \quad 2r_X\sqrt{2} = 2(r_M + r_X) \text{ e quindi } \frac{r_M}{r_X} = \sqrt{2} - 1, \text{ da cui } \frac{r_M}{r_X} = 0.414.$$

Quale è il significato del valore $r_M / r_X = r^+ / r^- = 0.414$? Come osservato sopra, affinché la struttura sia stabile, gli ioni devono stare a contatto, per cui tale rapporto rappresenta il rapporto minimo al di sotto del quale tale coordinazione non è stabile.

Con calcoli simili possiamo quindi costruire una tabella che ci permette di prevedere in base ai rapporti dei raggi ionici il tipo di sito in cui si pone il catione e quindi di derivare la struttura considerando il numero di coordinazione:

Tabella 2. Relazione tra i raggi ionici e numero di coordinazione e l'occupazione dei siti interstiziali

r^+/r^-	Numero coordinazione	Geometria del sito
1	12	Dodecaedrica
$0.732 < r^+/r^- < 1$	8	Cubica (corpo centrato)
$0.414 < r^+/r^- < 0.732$	6	Ottaedrica
$0.225 < r^+/r^- < 0.414$	4	Tetraedrica
$0.155 < r^+/r^- < 0.225$	3	Trigonale
-	2	Lineare

Vediamo alcuni esempi di strutture, utilizzando la regola dei raggi ionici. Si noti che per semplicità nei calcoli successivi sono stati utilizzati i raggi ionici di Pauling riportati Tabella 3. Un trattamento più accurato richiederebbe l'utilizzo di raggi ionici di Shannon-Prewitt utilizzando raggi con numeri di coordinazione corretti.

Tabella 3. Raggi ionici di Pauling

<i>Raggi ionici (Å) *</i>							
Li⁺	Be²⁺			N³⁻	O²⁻	F⁻	
0.60	0.31			1.71	1.40	1.36	
Na⁺	Mg²⁺			Al³⁺	P³⁻	S²⁻	Cl⁻
0.95	0.65			0.50	2.12	1.84	1.81
K⁺	Ca²⁺	Sc³⁺	Zn²⁺	Ga³⁺	As³⁻	Se²⁻	Br⁻
1.33	0.99	0.81	0.74	0.62	2.22	1.98	1.95
Rb⁺	Sr²⁺	Y³⁺	Cs²⁺	In²⁺	Sb³⁻	Te²⁻	I⁻
1.48	1.13	0.93	0.97	0.81	2.45	2.21	2.16
Cs⁺	Ba²⁺	La³⁺	Hg²⁺	Tl³⁺			
1.69	1.35	1.15	1.10	0.95			

* Valori raccomandati da L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3d ed. Ithaca, N.Y.: Cornell Univ. Press, 1960.

Strutture 1:1 (AB)

CsCl struttura di cloruro di cesio (numero di coordinazione 8)

Utilizzando i raggi ionici di Pauling si può calcolare il rapporto $r^+/r^- = 1.69/1.81 = 0.93$. Ne consegue che in base a quanto riportato in Tabella 2, ci aspettiamo una struttura cubica a corpo centrato con numero di coordinazione è 8.

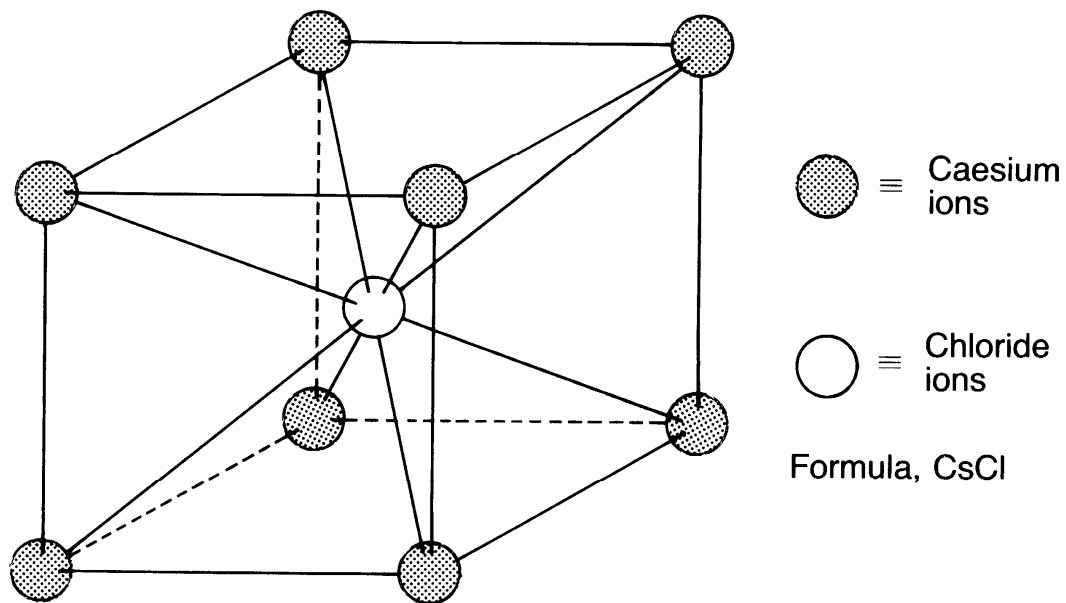


Figura 10. Struttura di CsCl.

NaCl struttura di cloruro di sodio (numero di coordinazione 6)

$$r^+/r^- = 0.95/1.81 = 0.52$$

E quindi Na^+ occupa siti ottaedrici in una struttura cubica a facce centrate.

N.B. il rapporto è maggiore di .414 e quindi la struttura non è compatta - le sfere degli anioni non sono a contatto, ma è una struttura espansa. La struttura è cubica a facce centrate. La struttura è comune a molti composti a stechiometria 1:1 quali : LiF, NaH, KCl, AgCl, MgO, CaO, SrO, BaO, PbS, TiC, MnO, FeO, CoO, e NiO. Negli ossidi dei metalli di transizione tale struttura è anche stabilizzata da fattori elettronici dovuto splitting degli orbitali nel campo cristallino ottaedrico. S noti che gli ioni di Ba e Sr (terre alcaline) risultano piuttosto grandi e tendono a formare perossidi dove lo ione O_2^{2-} essendo più grande rispetto a O^{2-} stabilizza più efficacemente la struttura.

Tuttavia, essendo lo ione O_2^{2-} non sferico, di fatto la struttura si deforma e diventa tetragonale di tipo CaC_2 .

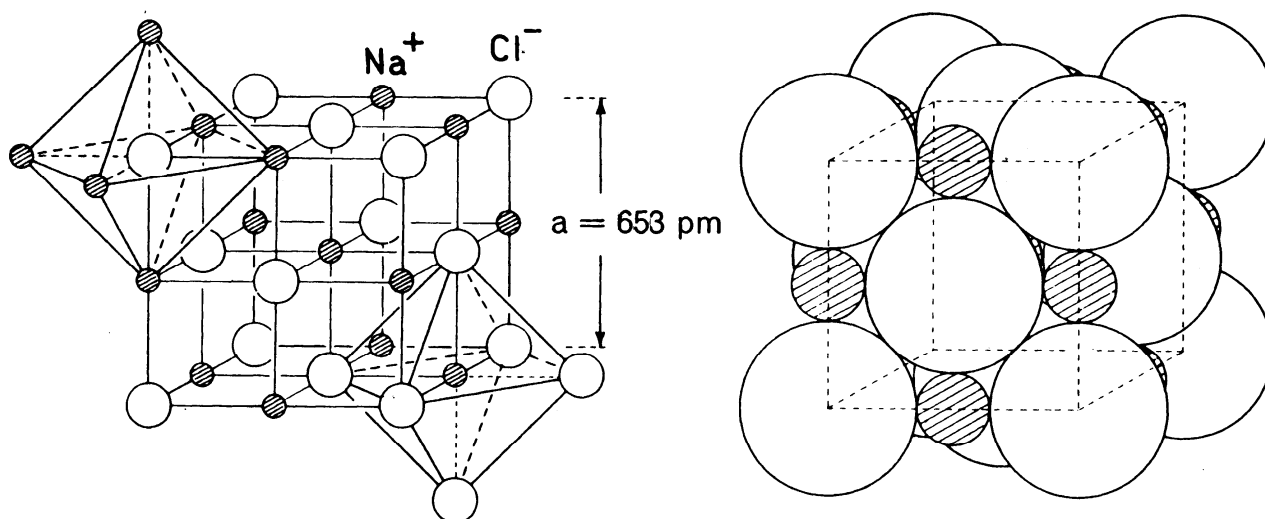


Figura 11. Struttura di NaCl

ZnS: struttura di blenda e wurtzite (numero di coordinazione 4)

$$r^+/r^- = 0.74/1.84 = 0.40$$

Siti tetraedrici. Ma attenzione la frazione riempita è 1/2. Struttura di ioni solfuro cubica a facce centrate con metà degli siti tetraedrici riempiti.

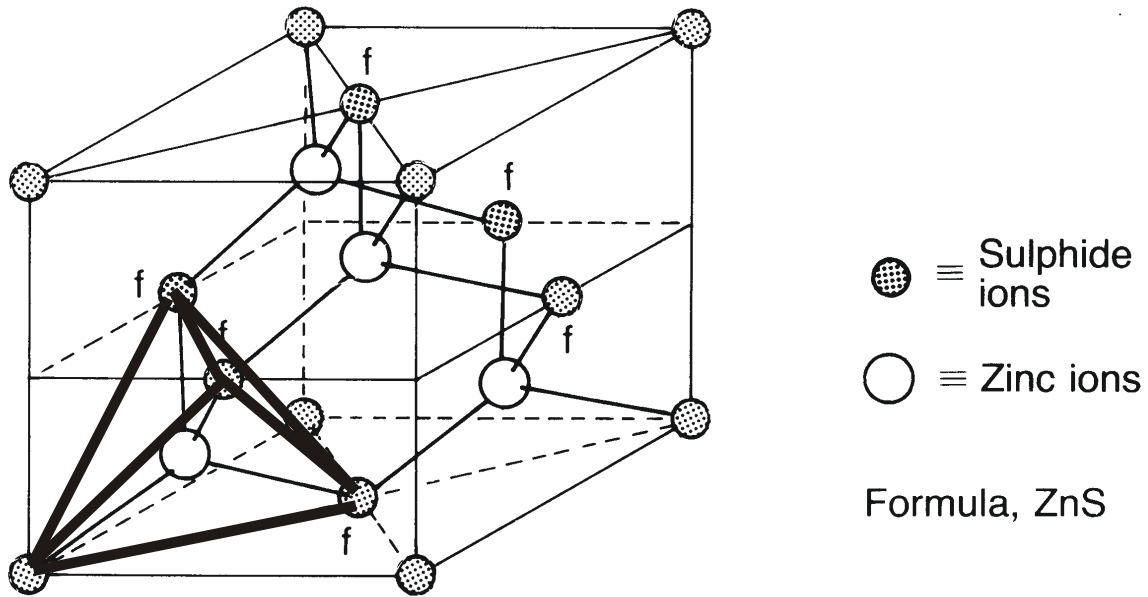


Figura 12. Struttura di blenda (ZnS) : notare che 6 ioni solfuro sono posti sulle facce (f) e 8 sui vertici della cella.

In realtà ZnS esiste anche come wurtzite, ma come si può osservare dalla Figura 13, anche in questo caso il numero di coordinazione dello zinco è 4 (tetraedrica). Si osservi che nella struttura solamente siti di tipo T₋ sono occupati (o alternativamente solamente sito T₊)

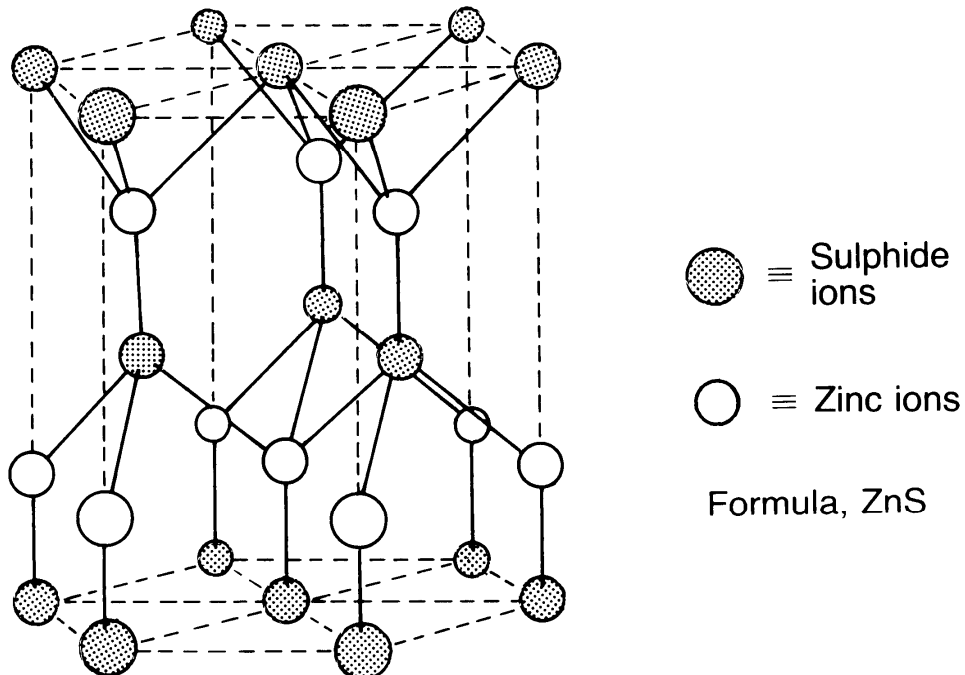


Figura 13. Struttura di wurtzite (ZnS) : è una struttura di tipo esagonale : la figura riporta 6 celle elementari

Tuttavia come si può notare dalla tabella vi sono diverse eccezioni a questa regola semplice. Una delle ragioni più ovvie per spiegare le eccezioni è il fatto che in questo modello estremamente semplice si trascura l'apporto del legame covalente che può essere spesso considerevole e pertanto influenzare la geometria della coordinazione. Infatti, si osservi che utilizzando i raggi ionici di Shannon e Prewitt si prevedrebbe $C.N = 6$. La ragione per cui lo zinco assume la coordinazione tetraedrica è legata al fatto che il legame ha un parziale contributo covalente per cui lo zinco preferisce una coordinazione tetraedrica, con una ibridizzazione di tipo sp^3 .

Strutture $M:X = 1:2$

CaF_2 la struttura della Fluorite (numero di coordinazione 8)

$$r^+/r^- = 1.00/1.35 = 0.74$$

In questo caso fattore determinante non è la dimensione degli ioni e quindi il loro rapporto ma la stechiometria del composto. Infatti in una struttura compatta il numero di siti tetraedrici è doppio degli ioni costituenti il reticolo compatto per cui la fluorite adotta un reticolo cubico a facce centrate di ioni calcio e gli ioni F^- occupano i siti tetraedrici di questo reticolo. (altri esempi : SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , $BaCl_2$)

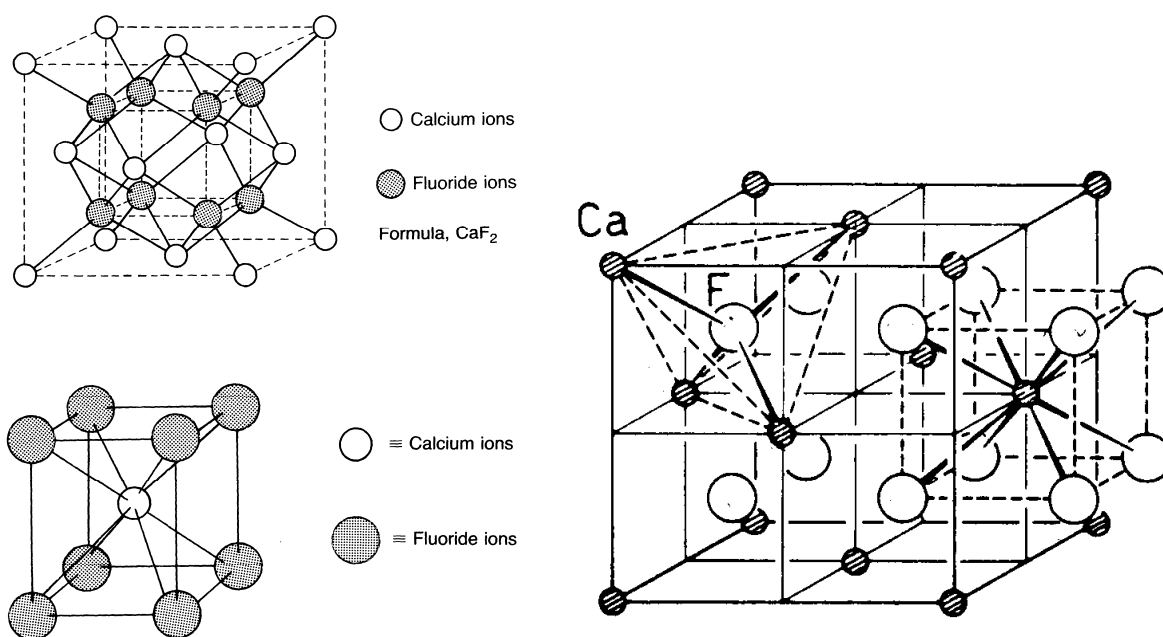


Figura 14. Immagini della struttura della fluorite (CaF_2).

Un modo alternativo, in linea con il modello di impaccamento di anioni, è di focalizzare la coordinazione dei cationi che è di tipo cubico ($CN=8$) e di considerare quindi questa struttura come un impaccamento di anioni che genera un reticolo cubico primitivo. Metà degli interstizi cubici è occupata da cationi ottenendo una stechiometria 1:2 . Esempio tipico : ThO_2 , CeO_2 .

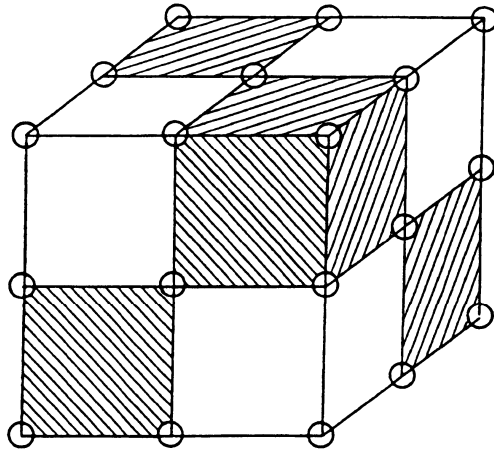


Figura 15. Struttura della fluorite visualizzata quale reticolo degli ossigeni: metà degli interstizi cubici (tratteggiati) è occupata dai cationi.