# La struttura periodica dei cristalli

# Cristalli:

# raggruppamenti periodici di atomi

Ci interessano i cristalli da un punto di vista **microscopico**: composizione, disposizione dei nuclei atomici, distribuzione e proprietà elettroniche.

- **Cristallo ideale infinito**: costituito da una certa unità strutturale infinitamente e regolarmente ripetuta nello spazio **(reticolo)**, e che lo ricopre perfettamente.

- Cristalli **atomici** (ogni unità strutturale è composta da **atomi** dello stesso tipo (solidi elementari) o di tipo diverso (composti)) oppure **molecolari** (ogni unità strutturale è composta da **molecole** semplici come $H_2$ o molto complesse come le proteine).

- **Base** è il gruppo di atomi contenuti in tale unità strutturale

# Reticoli e vettori di traslazione

- Un **reticolo** (o **reticolo di Bravais**) è definito da tre **vettori di traslazione fondamentali a, b, c**; il cristallo è **invariante per traslazioni** di un q.que vettore di traslazione

$$\boxed{\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}}$$

con $n_1$, $n_2$, $n_3$ interi. (fig. 4 Kittel)

- Arbitrarietà nella definizione di **a**, **b**, **c**? Si definiscono **vettori di traslazione primitivi** e **reticolo primitivo** quelli t.c. se due punti del cristallo **r** e **r'** sono legati da una operazione di traslazione:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c},$$

allora $n_1$, $n_2$, $n_3$ sono univocamente determinati.

- Comunque la scelta di vettori primitivi e di reticoli primitivi resta non univoca (fig. 7a Kittel)

# Celle unitarie, primitive, convenzionali

- **Cella primitiva** è il parallelepipedo definito dagli assi primitivi. E' la **cella unitaria** di volume minimo, $\Omega = |\mathbf{a}\times\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}|$ (fig. 7a Kittel). La **cella unitaria convenzionale** invece è quella che ha connessione più diretta con gli elementi di simmetria puntuale del reticolo, e non sempre è una cella primitiva.

- Un'altra cella primitiva costruita a partire dagli assi primitivi è la **cella di Wigner-Seitz** (fig. 8 Kittel)

- **Assi cristallografici**: si possono prendere le direzioni degli stessi vettori di traslazione primitivi

- **Struttura cristallina = reticolo periodico + base**, è una cella unitaria (primitiva o no) periodicamente ripetuta con gli atomi o molecole al suo interno (A, B, C ...); la posizione di questi ultimi ($\tau_A, \tau_B, \tau_C, \ldots$) va definita relativamente a tale cella, cosicchè ad esempio la posizione di TUTTI gli atomi di tipo A nel cristallo è descritta da:

$$\tau = \tau_A + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$$

(fig. 6 e 7d Kittel)

# Simmetrie puntuali
# e tipi di reticolo

- A parte la simmetria traslazionale, considerare **operazioni di riflessione, di rotazione, di inversione (operazioni puntuali)** attorno a un punto del reticolo, che lasciano il cristallo inalterato. L'insieme di queste operazioni definisce il **gruppo puntuale di un reticolo**. (fig. 5 Kittel)

- NB: una molecola può avere q.que tipo di simmetria rotazionale, un solido NO; la simmetria rotazionale dev'essere compatibile con la simmetria traslazionale (fig. 9a, b Kittel) $\Rightarrow$ esiste quindi un set ben preciso di **tipi di reticoli** diversi nelle varie dimensioni:

**2D: 5 reticoli**:
obliquo, quadrato, esagonale, rett. primitivo, rett. centrato
(fig. 13 Kittel)

**3D: 14 reticoli**:
triclino (P), monoclino (P,C), ortorombico (P,C,I,F), tetragonale (P,I), cubico (P o sc, I o bcc, F o fcc), trigonale (R), esagonale (P)
(fig. 14 Kittel)

# Caratterizzazione di un reticolo

- Ogni tipo di reticolo è caratterizzato da:
  - punti (siti) reticolari per cella unitaria primitiva (/convenzionale)
  - numero di primi vicini (coordinazione)
  - numero di secondi vicini
  - distanza tra primi vicini
  - distanza tra secondi vicini

  (ad es. Tab 3 Kittel)

- La descrizione è completata, oltre che dal tipo di reticolo, dalle costanti reticolari ($a$, e se necessario $b$, $c$) $\Rightarrow$ volume della cella unitaria (primitiva o convenzionale)

- Si definisce frazione d'impacchettamento la frazione di volume riempita considerando che ogni punto reticolare sia occupato da sfere rigide che si toccano ma non sono interpenetranti. E' caratteristica del tipo di reticolo.

- NB: Abbiamo considerato finora solo la simmetria del reticolo, NON della struttura cristallina; a seconda della base, può essere che la simmetria del cristallo non sia la stessa del reticolo, ma più bassa;
  caso estremo, può essere che la cella unitaria non abbia alcuna operazione di simmetria interna

# Piani cristallini

Piano cristallino: determinato dalla posizione di **3 punti** non allineati. In particolare, possibile usare gli **indici di Müller**:

- prendere i 3 punti dove il piano intercetta gli assi reticolari (Se si usano le costanti reticolari: 3 numeri)

- prendere i reciproci e ridurli a 3 interi mantenendone il rapporto $\Rightarrow$ la terna ottenuta $\mathbf{(hkl)}$ definisce gli indici di Müller.

- Se l'indice è negativo (ad es. $-h$) si indica con $\overline{h}$

- Un set di piani equivalenti (paralleli) si indica con $\{hkl\}$.

(fig. 20 e 21 Kittel)

# Alcuni esempi
# di semplici strutture cristalline

I **reticoli cubici**: sc (simple cubic), bcc (body centered cubic) o fcc (face centered cubic) sono di interesse fondamentale per descrivere molti solidi elementari e composti semplici. Alcuni esempi di strutture basate su questi ed altri reticoli:

- Cloruro di sodio (NaCl, PbS, MnO, LiH . . . )
  Reticolo fcc (2 sottoreticoli sfasati), base biatomica, coordinazione 6

- Cloruro di cesio (CsCl, . . . )
  Reticolo sc (2sottoreticoli sc sfasati), base biatomica, coordinazione 8

- Diamante (C, Si,. . . )
  Reticolo fcc (2 sottoreticoli uguali sfasati), base biatomica, coordinazione 4

- Zincoblenda (GaAs, ZnSe,. . . )
  Reticolo fcc (2 sottoreticoli sfasati), base biatomica, coordinazione 4

- Struttura esagonale compatta ($hcp$)
  Reticolo esagonale semplice (2 sottoreticoli sfasati), base biatomica, coordinazione 6
  (descrivibile anche come successione di piani atomici $ABABAB\ldots$ nella direzione perpendicolare al piano con reticolo 2D esagonale)

(fig. 24, 26, 27, 29, 30 Kittel)