

Legami nei cristalli

Coesione di un solido: dovuta a un bilancio globalmente favorevole di forze repulsive tra cariche dello stesso segno (nuclei-nuclei, e^-e^-) e attrattive tra cariche di segno opposto (nuclei- e^-).

Energia del cristallo: calcolabile conoscendo la distribuzione spaziale e di velocità degli e^- e dei nuclei.

Energia di coesione=
(energia degli atomi liberi)– (energia del cristallo).

Diversi tipi di legami. Più noti:

- tra atomi di gas inerti
- in solidi ionici
- in solidi covalenti
- legame idrogeno
- nei metalli

Solidi di atomi di gas inerti

Es.: Ar cristallino, e anche cristalli di molecole organiche

- Principale forza attrattiva: tipo **Van der Waals** (dipolo indotto–dipolo indotto): $U_{attratt.}(r) = -C/r^6$
- A piccole distanze: forte repulsione interatomica (repulsione e^-e^- dovuta al principio di Pauli), descrivibile con $U_{rep.}(r) = +C'/r^{12}$
- Complessivamente: potenziale interatomico a due corpi; buono il modello di **Lennard-Jones**:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

con ε e σ parametri determinati da un fit dei dati sperimentali (di distanza di equilibrio interatomica, energia di coesione all'equilibrio, modulo di compressibilità: $B = -V \frac{dp}{dV} = V \frac{d^2U}{dV^2}$).

- NB: $U(r)$ è un potenziale effettivo di interazione tra due atomi *nel cristallo* (tien conto empiricamente dell'effetto degli altri atomi), NON tra atomi isolati.
- L'energia totale di un solido di N atomi è:

$$U_{tot} = \frac{1}{2}N \cdot 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \sum_{j \neq i} \frac{1}{d_{ij}^{12}} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \sum_{j \neq i} \frac{1}{d_{ij}^6} \right]$$

con d_{ij} distanza interatomica espressa in unità di R (distanza primi vicini); le somme $\sum_{j \neq i}$ hanno un valore ben preciso a seconda della struttura cristallina.

Cristalli ionici

Fatti da ioni di cariche opposte $\pm q$. Può essere conveniente una configurazione ionica piuttosto che di atomi neutri, se la ionizzazione porta gli atomi in una configurazione a shell chiusa.

- Forza attrattiva dominante: di tipo **elettrostatico** (il corrispondente contributo all'energia è noto come **energia di Madelung**), trascurabile Van der Waals.
- Forza repulsiva a corto raggio anche in qs. sistema.
- L'energia totale di un solido di $2N$ ioni (N di un tipo e N dell'altro) è:

$$U_{tot} = \sum_{ij} U(r_{ij}) \quad \text{con} \quad U(r) = \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r}.$$

Trascurando la repulsione tra ioni NON primi vicini:

$$U_{tot} = NU_i = N \left(z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

con z numero di primi vicini, e $\alpha \equiv \sum_j \frac{(\pm)}{d_{ij}} \equiv$ **costante di Madelung**, caratteristica della struttura (come prima: d_{ij} distanza interatomica in unità di R):

Struttura	α
NaCl	1.747558
CsCl	1.762670
ZnS	1.6381

ATTENZIONE la costante di Madelung si può anche esprimere in altre unità (es. parametro reticolare), ma il valore cambia.

Cristalli covalenti

Legame agente fra **atomi neutri**, ma forte (contrariamente al legame Van der Waals), con carattere **direzionale**.

- Ad ogni legame (in una certa direzione, quindi tra una coppia di atomi primi vicini) partecipano 2 e^- principalmente localizzati nella regione intermedia del legame geometrico, con spin antiparalleli (principio di Pauli)
- Esempio di legame covalente (anche **omopolare**): visto nella molecola H_2 ; solidi tipo diamante, Si, ...
- Vasta e graduata gamma di solidi con legame di caratteristiche intermedie tra ionico e covalente.

Metalli

Con presenza di **e^- che si muovono liberamente** (e^- di conduzione), com'è intuitivo dalla grande conducibilità elettrica e termica.

Principale forza attrattiva: interazione tra i nuclei e gli e^- di conduzione.

Classificazione dei solidi

Qualitativamente sulla base della distribuzione degli elettroni in spazio reale:

vedi Fig. 19.10 Kittel