


Le particelle sulle superficie possono allontanarsi dalla superficie e potrebbe subire interazioni con altre molecole e staccarsi dalla superficie.

Questo è un fenomeno di sublimazione.

I solidi, come i liquidi, hanno una tensione di vapore in genere abbastanza bassa. Cosa succede se una particella se ne va dalla superficie?

Si ha un difetto di punto nella superficie. Si attivano ~~altre interazioni~~ ^{processi di} diffusione (di movimento traslazionale). Si ha un penneggio di materia del cuore alla superficie e si crea una vacanza nel cuore. Si crea un meccanismo per il trasferimento di materia allo stato solido. 

IL RETICOLO CRISTALLINO

Si è cercato di descrivere le strutture ordinate di ogni sostanza cristallina indicando la cella elementare.

Erano sufficienti 7 forme di solido per descrivere tutte le strutture cristalline esistenti. Se consideriamo anche la posizione delle particelle si hanno 14 reticoli cristallini.

Cella cubica: $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

per descrivere la cella cubica ci basta

• cubico semplice



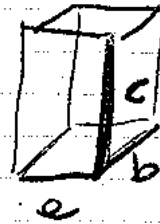
• cubico a corpo centrato



• cubico a facce centrate

Cella tetragonale: parallelepipedo a base quadrata
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b \neq c$

Si può essere tetragonale semplice o
 e corpo centrato



Cella ortorombica; parallelepipedo a base rettangolare
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e $a \neq b \neq c$

Può essere semplice, e corpo centrato,
 e ani centrato o e faccia centrato.



Cella esagonale

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

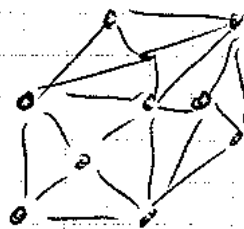
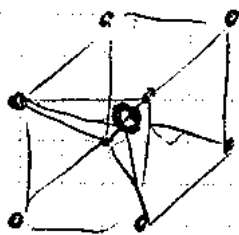
Cella monoclina e triclina:

monoclina è prisma a base rettangolare deformato
 in modo che $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$

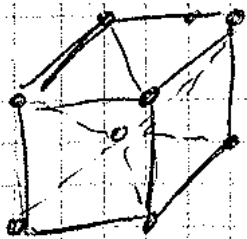
triclina è parallelepipedo a base rettangolare deformato
 in modo che $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

romboedrico $a = b = c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

La maggior parte cristallizza in cubico semplice,
 e faccia centrato, e corpo centrato, esagonale.



Reticolo cubico a corpo centrato:



Le particelle al centro è 1g delle 8 particelle che si trovano nei vertici del cubo.

Quante particelle sono presenti? $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$

Gli spazi interstiziali sono circa $\frac{1}{10}$ delle grandezze delle particelle. l'idrogeno si può inserire negli interstizi e rendere il materiale più fragile.

Troviamo allora tre di m particelle (R_c) e spigolo delle celle cubico (a)

Diag. quadrato di base: $\sqrt{2} a$

Diagonale cubo: $\sqrt{3} a = 4 R$

di conseguenza si ha che

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

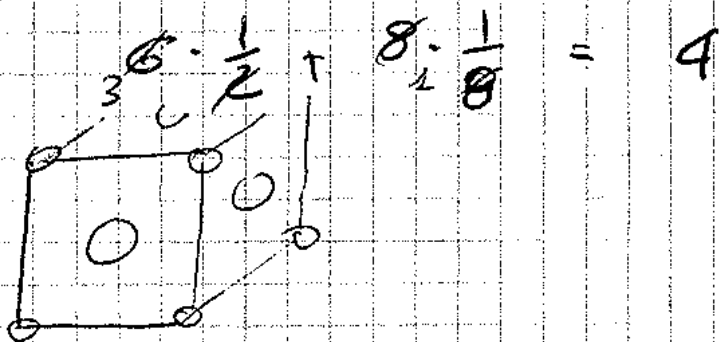
Definiamo il fattore di compattazione atomica

$$F.C.A. = \frac{V_{atomi}}{V_{cella}} = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3 \cdot 2}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8a^3} \cdot 2a^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi =$$

$$= 0,68$$

FCA è la fraz. di cella effettivamente occupata.

RETICOLO CUBICO a FACCE CENTRATE



Diagonale delle facce = $\sqrt{2}a = 4R \Rightarrow R = \frac{\sqrt{2}}{4}a$
 le particelle sono tg nelle facce.

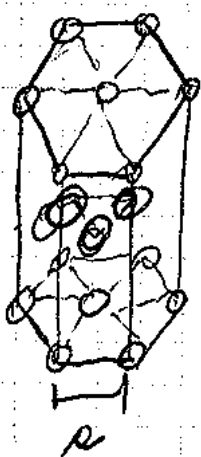
$$FCA = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot 4}{a^3} = \frac{\frac{16}{3} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{2^2 \cdot 18} \pi a^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi = 0,74$$

N.B.: in questo caso le particelle sono più piccole rispetto al caso delle celle a corpo centrato.

Vedi tabelle ~~in~~ slide.

Reticolo esagonale compatto

n. particelle per cella: $3 + 12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 6$



c

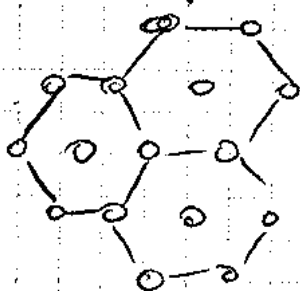


a

FCA = 0,74

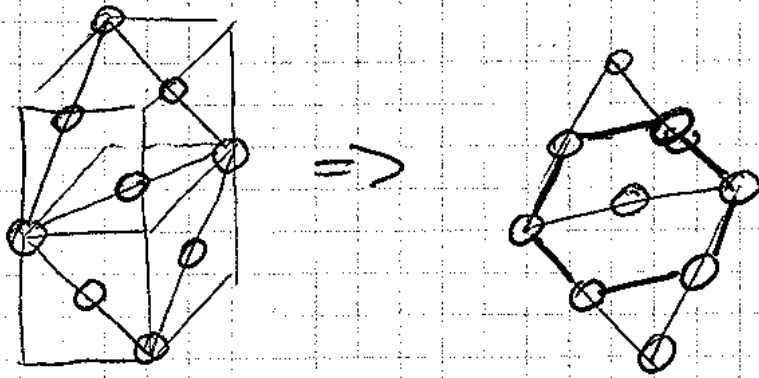
~~diag. faccia lat. = 4R~~

Ragionare sopra:



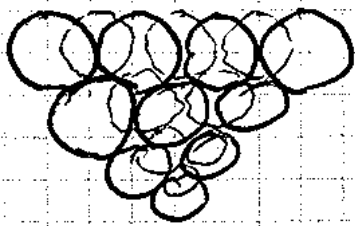
Il reticolo può essere visto sovrapponendo più piani. L'intero reticolo del cubo e facce

centrotri può essere dato dalle sovrapposizioni di piani



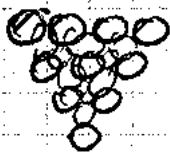
Quindi con delle celle cubiche a facce centrate si possono creare esagoni

Ret. da esag. compatto



Tipo AB (cioè si genera un piano A, un piano B sfalsato e poi si ricomincia in A)

Ret. cub. facc. centrate



Tipo ABC (si mescolano 3 piani e poi si ricomincia col 1°)

Per definire una cella esagonale compatta bisogna definire a e c . I reticoli esagonali non corrispondono mai al modello ideale. Si possono avere celle più allungate o più corte.

ie PIANI IMPACC. Ret. CUBICO C.C.
 piano con più elevata compattezza \bar{z}



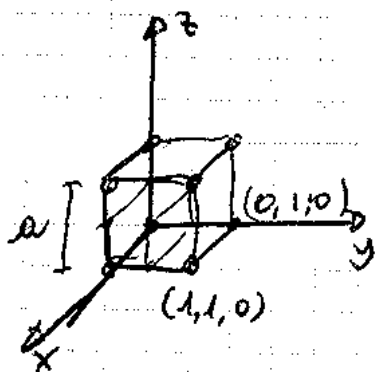
i piani sono sequenza AB con questa disp.



INDICAZIONE di POSIZ. RETICOLARI

- Individuare un sistema di riferim. costituito da tre assi coincidenti con gli spigoli della cella.
- costruire le scale sui 3 assi con unità a_0, b_0, c_0
- Si rappresenta una posizione con le coordinate della posizione che sono tre numeri separati da virgole e racchiusi tra parentesi tonde.

Vengono usati per capire le deformazione plastica, ^{per} cioè lo spostamento di piani dovuto alle deformazioni



Individuo le particelle in base alle coordinate.

Ci interesserà anche la posizione ben centrata degli interstizi

In una cella cubica face centrate ci possono essere $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$ alle interstizi

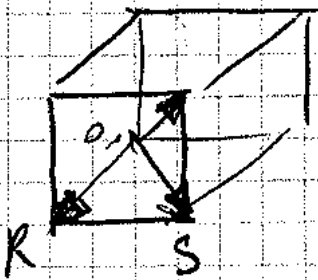
Defetti: 3 tipi: $\left\{ \begin{array}{l} \text{superficie (grani)} \\ \text{linee} \\ \text{punto (vacante)} \end{array} \right.$

Torniamo all'individuazione delle posizioni reticolari: si individuano le direzioni con un vettore.

Si traccia un vettore parallelo partente per l'origine. Il vettore giurisce nella cella in un punto. Questo punto avrà coordinate cristallografiche. Le tre componenti devono essere fornite da interi. I tre numeri interi rappresentano la direzione cristallografica $[u\ v\ w]$.

Esempio:

1)

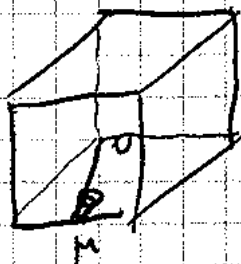


$R(1, 0, 0)$
 $S(1, 1, 0)$

"OS" : $[1\ 1\ 0]$

"OR" : $[1\ 1\ 1]$

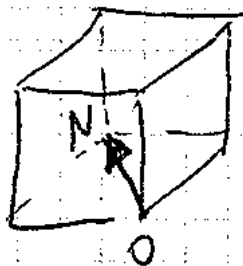
2)



$M(1, \frac{1}{2}, 0)$

"OM" : $[2\ 1\ 0]$

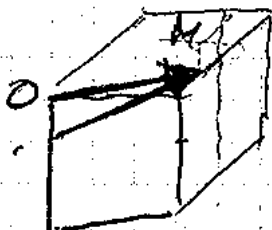
3)



$$N(-1, -1, 0)$$

$$\text{Dir. "ON"}: [\bar{1} \bar{1} 0]$$

4)



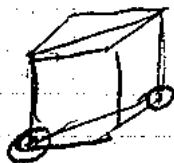
$$M(-1, \frac{2}{3}, -\frac{1}{3})$$

$$\text{Dir. "OM"}: [\bar{3} 2 \bar{1}]$$

Distanza tra particelle

cc.c

dir.



$$d = a$$

ccf



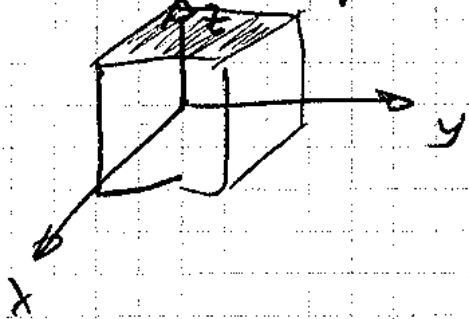
$$d = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

Se si usano direzioni cristallografiche che cominciano con un'indice di simmetria la distanza tra esse è uguale ad a . In altri casi la distanza sono molto maggiori. Sono importanti le direzioni lungo le quali le particelle sono più vicine le une alle altre. Direz. cristalogr. con indici diversi possono non essere differenti. Dipende da sistema di riferimento.

$\langle 100 \rangle$ indica una famiglia di piani affini
 esempio $[100] - [010] - [001] \dots$

Indicatore dei piani cristallografici $(h; k; l)$

- I piani sono elementi di simmetria.
- Si sceglie l'origine e si traccia il piano in modo che non sia esterno alla cella e che non passi per l'origine.

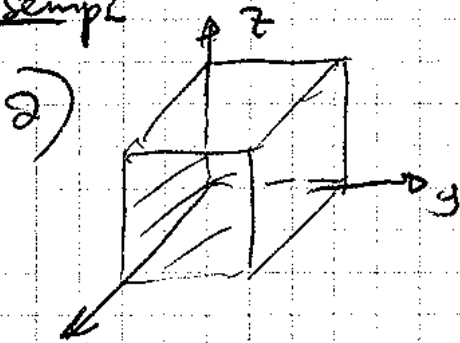


Trao interse. piano con assi x, y, z

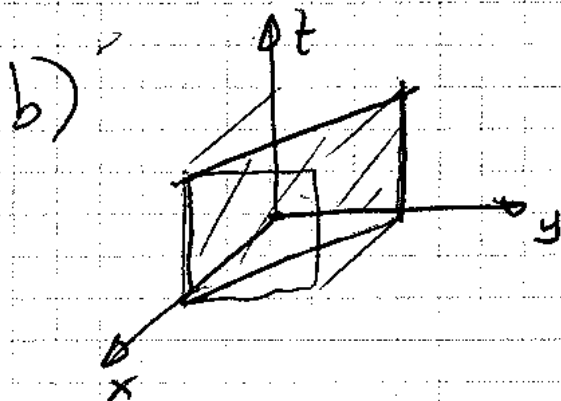
$$\begin{matrix} \infty & \infty & 1 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ (0 & 0 & 1) \end{matrix}$$

Indici di Miller del piano.

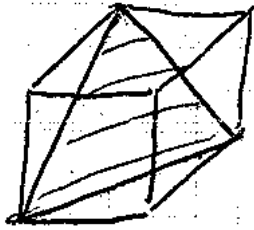
Esempi



$$\begin{matrix} 1 & \infty & \infty \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ (1 & 0 & 0) \end{matrix}$$



$$\begin{matrix} 1 & 1 & \infty \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ (1 & 1 & 0) \end{matrix}$$



$$1 \quad 1 \quad 1 \quad \text{rec}$$

$$\Downarrow$$

$$(1, 1, 1)$$

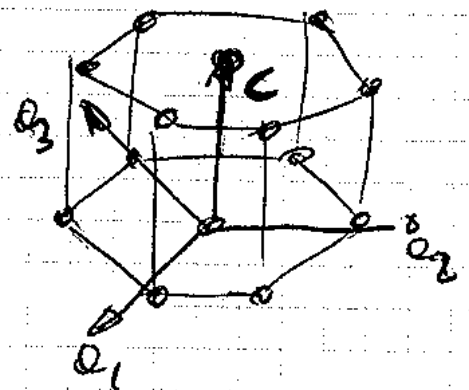
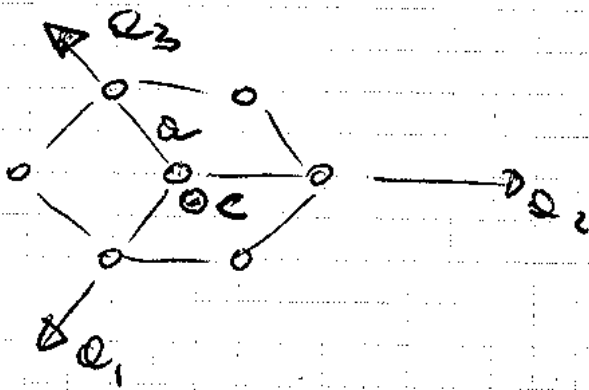
Piani cristallografici equivalenti - la famiglia di piani equiv. viene indicata con $\{ \dots \}$

I piani cristallografici appartenenti alla stessa famiglia si succedono a distanze regolari.

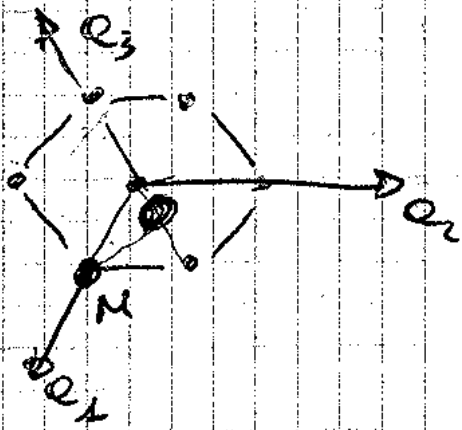
La distanza dei piani è pari a

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

Indicazioni REC



Indicazioni posizioni:



$$M \left(1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

$$u = 1$$

$$v = -\frac{1}{2}$$

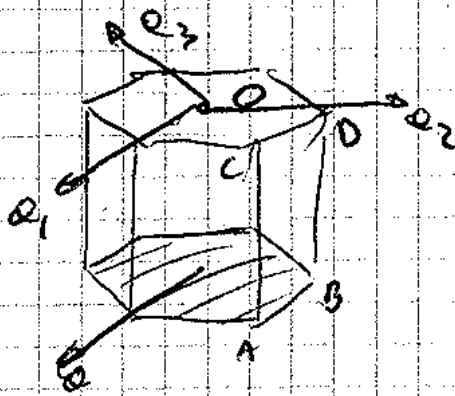
$$t = \frac{1}{2}$$

$$w = 0$$

$$t = -(u + v)$$

Direzione OM: $[2 \bar{1} \bar{1} 0]$

Indici dei piani (h k l e)



$$a_1 = \infty \quad a_2 = \infty \quad a_3 = \infty \quad c = -$$

$$h = 0 \quad k = 0 \quad l = 0 \quad e = -1$$

$$(000\bar{1})$$

ABCD

$$a_1 = \infty \quad a_2 = 1 \quad a_3 = -1 \quad c = \infty$$

$$h = 0 \quad k = 1 \quad l = -1 \quad e = 0$$

$$(0 \ 1 \ \bar{1} \ 0)$$

$$l = -(k + h)$$

Parametri de esprimare el grado de compacto?

densità atomica lineare: numero atomi per unità di lunghezza

densità atomica planare: numero atomi per unità di superficie

Densità: $\frac{\text{numero atomi contenuti nella cella elem.}}{\text{volume cella elem.}}$

Densità atomica lineare CFC rame

chen. nelle dir. $[110] = 2$

$a_0 = 0,361 \text{ nm}$ diagonale $= \sqrt{2} a_0$

$$DAL = \frac{2}{\sqrt{2} a_0} = 3,92 \text{ atom/nm}$$

Densità atomica planare CCC ferro

plano (110)

numero atomi = 2

$$DAP = \frac{2}{\sqrt{2} \cdot (0,287)^2} = 17,2 \frac{\text{atom}}{\text{nm}^2}$$

Densità CFC rame

4 atomi $a_0 = 0,3615 \text{ nm}$

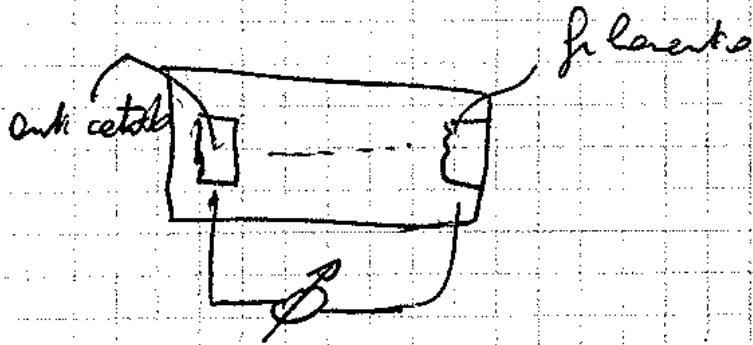
Peso atomico Cu = 63,5

$$\text{Densità} = \frac{\frac{63,5}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 4}{(0,3615 \cdot 10^{-7})^3} = 8,96 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Alcuni elementi presentano polimorfismo.

Es. Co presenta CFC, ma a temp > 647°C CCC

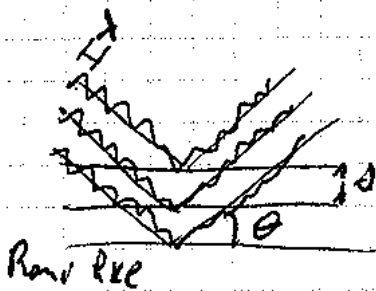
DIFFRAZIONE di Raggi X nello studio di strutture cristalline



elettroni vengono emessi dal filamento -

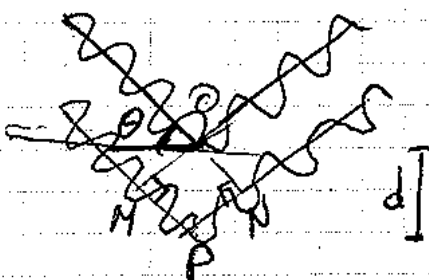
l'energia dell'onda elettromagnetica: $E = h \nu$
 $\lambda = \frac{c}{\nu}$

l'energia dipende dal numero di fotoni emessi
 legge di Bragg

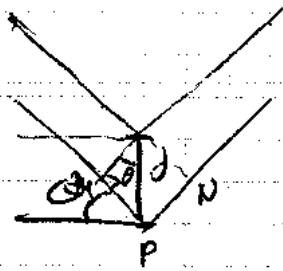


$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

con n intero



Se $MN + NP = n \cdot \lambda$ allora
 le onde interferiscono
 costruttivamente



$MP + PN = n\lambda = 2d \sin \theta$
 d : distanza interplanare.

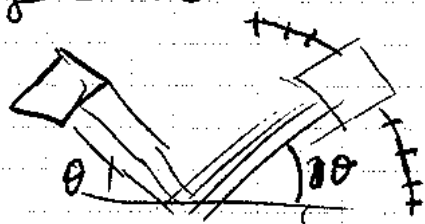
$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Registrazione dello spettro di diffrazione con la geometria BRAG-BRENTANO

Si può avere un cristallo fisso: vario angolo di incidenza ruotando il campione in modo da soddisfare l'equazione di Bragg. Annoto il valore di θ e trovo d .

$$\lambda = 2d \sin \theta = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{solo per celle cubiche !!}$$

Posso anche variare la posizione del rivelatore fotograf. fare una posizione di cerchio. Leggo l'angolo 2θ e poi trovo d .



DIFFRAZIONE RETICOLI CUBICI

$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \Rightarrow \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}$$

Posso avere

$$\sin^2 \theta_1, \sin^2 \theta_2, \sin^2 \theta_3$$

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}$$

In CCC $h+k+l = \text{pari}$

In CFC h, k, l tutti 'pari' o tutti 'dispari'

vedere tabelle slide. ad esempio di diffrazione.

DIFETTI DI SUPERFICIE (Bordi di grano)

Due cristalli adiacenti non sono orientati nello stesso modo

Le zone a maggiore energia (i bordi di grano) sono instabili e potrebbero evolvere a lungo tempo. Se fornisco energia potrebbero esserci dei fenomeni di trasformazione (esempio fenomeni di ricristallizzazione).

Possono avvenire fenomeni migratori; in corrispondenza dei bordi di grano si ha più disordine (diffusione allo stato solido).

I bordi di grano sono un ostacolo alla deformazione plastica.

Se si vuole massimizzare la resistenza bisogna avere tanti grani. ^{Tuttavia} Se si vuole limitare la resistenza al grip non bisogna avere troppi bordi di grano (l'ideale sarebbe non averne).

Come possiamo osservare dei bordi di grano?

Con un microscopio ottico non distinguiamo nulla se il polino è lucidato.