

Abbiamo già classificato <sup>fratto</sup> i solidi in base alla loro struttura e, nel caso dei cristalli (e quasi cristalli) in base alle loro <sup>proprietà di</sup> simmetria.

Ora studieremo e classificheremo i solidi rispetto alle loro proprietà fisiche. Questo schema è basato sulla ~~la loro~~ configurazione degli elettroni di valenza. Consideriamo il solido composto da atomi (nuclei e elettroni fortemente legati al nucleo <sup>coerente</sup> / la loro configurazione non è alterata <sup>significativamente</sup> dal fatto di essere in un solido rispetto a quella atomica) e da elettroni di valenza. Questa distinzione è di convenienza e dipende dal materiale. ~~Esistono cristalli~~ Gli elettroni di valenza sono quelli le cui configurazioni nel solido differiscono significativamente da quelle dell'atomo isolato.

Come nel caso delle molecole l'energia di legame o di coesione è definita come l'energia necessaria a separare (cioè portare all'infinito) tutti gli atomi del solido. ~~Nei~~ solidi con legami molto coesi avranno un'alta temperatura di fusione.

Se li classifichiamo dunque in base al tipo di legame che ~~li~~ tiene uniti le loro particelle individualmente quattro tipi di solidi che hanno, all'interno della stessa tipologia, un comportamento chimico-fisico omogeneo determinato proprio dalla tipologia di legame tra le particelle. (Le forze di origine magnetiche hanno un debole effetto nella coesione)

SOLIDI COVALENTI

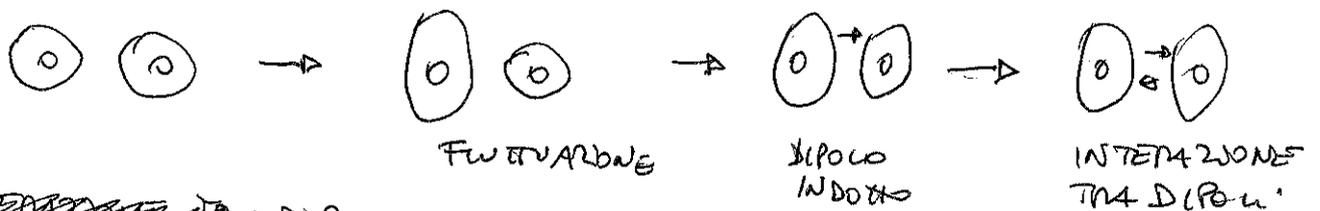
SOLIDI IONICI

SOLIDI METALLICI

SOLIDI MOLECOLARI → TRA CUI QUELLI DI GAS NOBILI

CRISTALLI  $\rightarrow$  sono costituiti da particelle neutre (atomi o molecole). Includono i gas nobili sotto  $T_m$  ( $Ar T_m = -189^\circ C$ ) ~~o  $T_m = -253^\circ C$~~ , l'ossigeno solido ( $T_m \approx 219^\circ C$ ), l'azoto solido, gli alogeni ed  $ArH_3$ .

GAS NOBILI  $\rightarrow$  sono isolanti e trasparenti. Sono i più semplici cristalli molecolari (come  $Ar$  è uno He solido a causa del ruolo importante degli effetti quantistici per questo solido). Gli atomi in un solido di gas nobile sono solo leggermente distorti rispetto alla struttura stabile a shell chiusa che possiedono gli atomi liberi. Queste piccole distorsioni sono descritte da una ~~interazione~~ interazione dipolare soggetta a fluttuazioni.



Queste forze sono rappresentate da un potenziale debolissimo che va come  $1/r^6$  dove  $r$  è la distanza interatomica.

Questo è la debole attrazione che tiene il solido insieme.

Queste forze ~~sono~~ sono del tipo forze di van der Waals.

Nel solido però gli ioni sono vicini e anche la repulsione del core ionico ~~ha~~ ha il suo ruolo.

A brevi distanze la repulsione deve prevalere rispetto all'attrazione e per i gas nobili si presenta qualcosa come legge di potenza. Si rappresenta in forma di legge di potenza anch'essa, tipicamente 12.

Quindi il potenziale <sup>più usato</sup> che descrive le interazioni tra ioni è un potenziale efficace a coppia

$$\phi(r) = + \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

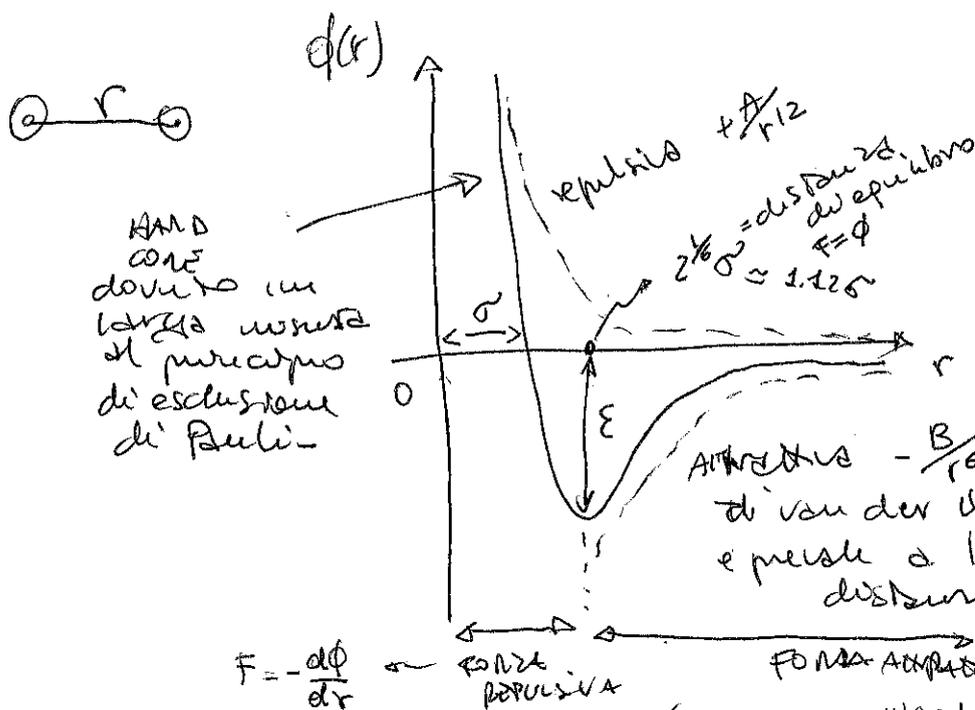
con A, B costanti positive  
e r distanza tra gli  
atomi -

Per dare un significato fisico  
alle costanti possiamo

$$\sigma = \left(\frac{B}{A}\right)^{1/6} \quad \text{e} \quad \epsilon = \frac{A^2}{4B} \Rightarrow$$

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

POTENZIALE  
LENNARD JONES  
6-12



$\epsilon$  è la profondità  
della buca.  
Più è profonda  
più è forte  
l'interazione

HARD  
CORE  
dovuto in  
prima mano  
al principio  
di esclusione  
di Pauli -

(Forza dipolo-dipolo  
e dipolo-dipolo indotto)

Il potenziale  $1/r^6$  si generalizza, (è van der Waals tipo London)  
scegliere  $1/r^{12}$  per l'Hard core e la parte repulsiva in generale  
ma comunque con questo salto le proprietà di non so, argon,  
nitrogeno e xenon possono essere ben riprodotte con un  
opportuna scelta di  $\epsilon$  e  $\sigma$ .

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon$ (eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.0200
$\sigma$ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

$\epsilon$  e  $\sigma$  misurano l'intensità dell'interazione e il raggio del  
core repulsivo ottenuti fitando i dati nello stato  
basso.

Energia coesiva e costanti reticolari dell'equilibrio

Se trascuriamo l'energia cinetica degli atomi dei gas nobili l'energia coesiva di un cristallo di questo tipo si ottiene sommando il pot. LJ per tutte le coppie <sup>distanze</sup> del cristallo.

Se esprimiamo la distanza tra l'atomo i-simo di riferimento ed un qualsiasi altro atomo j in termini della distanza R tra primi vicini  $P_{ij}R$  e nel cristallo ci sono N atomi allora l'en. potenziale totale e'

$$U_{TOT} = \frac{1}{2} N (4\epsilon) \left[ \sum_j' \left( \frac{\sigma}{P_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j' \left( \frac{\sigma}{P_{ij}R} \right)^6 \right]$$

↳ fattore x e dividere la  
doppia conta

Nel caso della struttura FCC (quella dei gas nobili come He, Ne, Ar, Kr, Xe) i primi vicini sono 12 e si può dimostrare che la serie

la serie  $\sum \frac{1}{P_{ij}^n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty}$  al meno di primi vicini

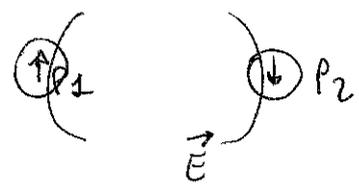
per  $n=12$  si trova  
↳ nn dell'FCC

$$\sum_{i \neq j} P_{ij}^{-12} = 12.13888$$

$$\sum_{i \neq j} P_{ij}^{-6} = 14.45392$$

Il contributo dei primi vicini quindi tiene conto della maggior parte dell'energia di interazione nel caso dei gas nobili.

NOTA giustificazione del termine di London



Il campo elettrico prodotto da 1 nella posizione occupata da 2 e'  $\frac{2P_1}{R^3}$  e il momento indotto e'

$$P_2 = \alpha E = \alpha \frac{2P_1}{R^3}$$

L'en. pot. di interazione  $U(R) = -\frac{2P_1 P_2}{R^3} = -\frac{2\alpha P_1^2}{R^6}$

$$U \sim R^{-6}$$

se vogliamo calcolare le costanti particolari  
di equilibrio calcoliamo il minimo di

$$\frac{dU_{TOT}}{dR} = 0 = -2NE \left[ (12) \cdot (12.3) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (6) \cdot (14.45) \cdot \frac{\sigma^6}{R^7} \right]$$

Si trova

$$\frac{R_0}{\sigma} = 1.09 \quad \text{e assume lo stesso valore + tutti i gas nobili che cristallizzano FCC}$$

Senza dubbio sono un po' diversi ma

L'accordo è ottimo

$\frac{R_0}{\sigma}$	Ne	Ar	Kr	Xe
	1.14	1.11	1.10	1.09

La legge derivazione per gli elementi più leggeri  
è da ascrivere all'effetto quantistico dell'energia di  
punto zero cioè l'energia più bassa di un sistema  
quantistico (e che non abbiamo trascurato).  
Abbiamo detto che  
L'ENERGIA COESIVA di un solido è definita come  
l'energia che serve per separare tutti i costituenti del  
solido fino ad ottenere atomi neutri separati ad  
una distanza infinita -

Nel caso di un cristallo nobile allo zero assoluto  
perchiamo  $U_{TOT}(R)$  e sost. le somme  $P_i$  e  $R=R_0$

$$U_{TOT}(R) = 2NE \left[ 12.13 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 14.45 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

se  $R=R_0 \Rightarrow$

$$U_{TOT}(R_0) = -(2.15)(4NE) \rightarrow \frac{U_{TOT}}{\text{per particella}} = -8.6E$$

Questo è il valore previsto per gli atomi a n-peso -  
le correzioni quantistiche tendono a far diventare il  
valore realmente osservato dell'energia coesiva di un  
frattale per il 28, 10, 6 e 4% per Ne, Ar, Kr e Xe  
Più pesanti sono gli atomi più piccoli sono  
gli effetti quantistici

Per spiegare la posizione consideriamo un semplice modello  
 nel quale ogni atomo è confinato in uno spazio  
 discreto. Se la particella ha una lunghezza  
 d'onda  $\lambda$  associata /  $\Delta x \Delta p_{\text{spazio}} \approx h$  la sua

en. cinetica è  $\frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 k^2}{2m} = \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \frac{1}{2m}$  per via

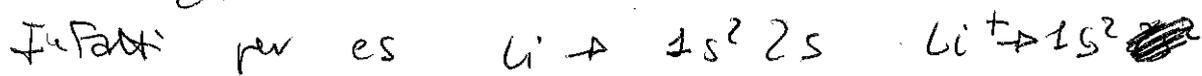
della relazione di De Broglie  $p = \frac{h}{\lambda}$  -

La correzione in questo modello è inversamente  
 proporzionale alla massa e se si tiene conto  
 di questa correzione si deduce ad esempio con precisione  
 del 10% -

### CRISTALLI IONICI

I cristalli ionici sono costituiti da ioni positivi  
 e negativi. Il legame ionico risulta dall'interazione  
 elettrostatica di ioni di carica opposta.

Esempi che abbiamo visto sono NaCl (FCC) e poi CsCl (SCC) -  
 La configurazione elettronica <sup>degli ioni</sup> corrisponde a quella  
 degli gas nobili (shell complete).



$\Rightarrow Li^+$  e  $F^-$  sono come He e Ne.

Ovvero anche questa distribuzione di carica ce  
 la aspettiamo approssimativamente sferica con  
 qualche punto di contatto tra i vicini.

Si è visto che la componente dipolare  
 dell'interazione è dovuta all'energia elettrostatica.

L'interazione coulombiana interionica varia come  $\frac{1}{r}$   
 e sovrage completamente l'interazione dei dipoli.

Fluttuazioni che va come  $\frac{1}{r^6}$  (da un contributo del 10%)

Il contributo principale dunque viene dalla parte coulombiana e viene denominato ENERGIA DI RETROVITA.

Per determinare i parametri di equilibrio dobbiamo considerare la repulsione stord suje core-core dovuta al principio di Pauli suja la quale l'elctrone caddeerebbe. Considerando seque un potenziale efficace d'come

$$U(r) = U^{con}(r) + U^{coul}(r)$$

dove r e' la distanza punti vicini  
e  $U_{ij}$  e' l'interazione tra l'atomo i e il j  $\Rightarrow$

$$U_i = \sum_j' U_{ij}$$

Prendiamo  $U^{con} \approx \lambda e^{-r/\beta}$   $\rightarrow$  potenziale repulsivo con  $\lambda$  e  $\beta$  parametri empirici  
 $U^{coul}$  e' invece  $\pm \frac{q^2}{r}$

$$U_{ij} = \lambda e^{-r_{ij}/\beta} \pm \frac{q^2}{r_{ij}}$$

$\pm$  - carica di segno uguale  
- - carica di segno opposto

(si  $U^{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_{ij}}$ )

Il potenziale repulsivo non e' come quello del LJ perche' con questo si ottengono risultati \* piu' accurati per gli ioni -

$U_{TOT} = N U_i$  per un cristallo composto da  $2N$  ioni  $e^{-}$  e  $N$  molecole (ogni legame va contato solo una volta)

$\rightarrow$  Energia cristallina ed e' quella che serve per separare gli ioni e portarli a distanza reciproca infinita.

Di nuovo conviene introdurre le quantita'  $P_{ij} /$

$r_{ij} = p_{ij} R$  con  $R$  distanza fra punti vicini (nearest neighbours, nn) nel cristallo.

Se consideriamo l'interazione repulsiva solo fra punti vicini  $\rightarrow$

$$(CGS) \quad u_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-R/p} - \frac{q^2}{R} & \text{per punti vicini} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Quindi

$$U_{TOT} = N U_i = N \left( z \lambda e^{-R/p} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

$z \rightarrow$  numero di punti vicini  $\neq$  ione e

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}} \approx \text{COSTANTE DI MADDELEY}$$

La somma comprende anche i nn ~~equivalenti~~ che sono  $z$ .

Il valore della costante di Maddeley è importante anche per la teoria dei cristalli ionici.

La distanza di equilibrio è data dalla condizione

$$\frac{dU_{TOT}}{dR} = 0 \quad \text{e quindi}$$

$$N \frac{dU_i}{dR} = \frac{N z \lambda}{p} e^{-R/p} + \frac{N \alpha q^2}{R^2} = 0$$

$$R_0^2 e^{-R_0/p} = \frac{p \alpha q^2}{z \lambda}$$

questo determina  $R_0$  se conosciamo  $\lambda$  e  $p$ .

Usando questa ultima formula nella  $U_{TOT}$

troviamo l'en. tot. del reticolo con gli ioni in equilibrio a  $R_0$

$$U_{TOT} = - \left( \frac{N \alpha q^2}{R_0} \right) \left( 1 - \frac{p}{R_0} \right)$$

è en. di Maddeley.

Dalle stime del parametro  $p$  si trova che  $p \approx 0.1 R_0$  quindi l'interazione repulsiva è molto piccola.

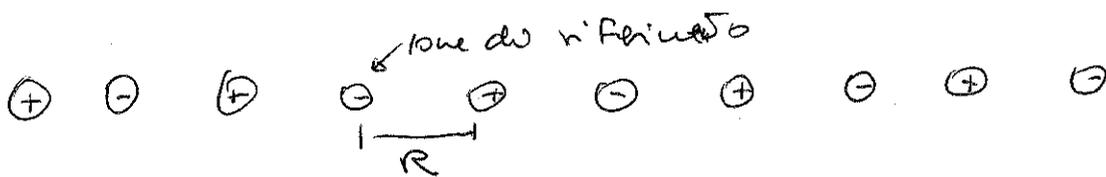
Modello effettivo il primo calcolo della costante che consente il calcolo dell'energia coulombiana.  
 Una definizione equivalente della costante di Madelung è

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j' \frac{(\pm)}{r_{ij}}$$

Dove  $R$  è la distanza tra

In letteratura si possono trovare diversi valori delle costanti di Madelung e seconda che siano definite in termini di  $R$  o del parametro reticolare  $a$  o di qualche altra costante rilevante.

Calcoliamo per esempio per una fila infinita di ioni a segno alternato



$$\frac{\alpha}{R} = q \left[ \frac{1}{R} - \frac{q}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right]$$

ovvero

$$\alpha = q \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$$

Il che è dovuto al fatto che dato un  $i$   $\exists$  due ioni uno a dx e uno a sx.

Ricordiamo che

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$\Rightarrow \underline{\alpha = q \ln 2}$$

In tre dim. il calcolo è più complesso.

Vediamo dei valori tipici nell'ipotesi di ioni monovalenti e riferiti alla distanza fra ioni vicini.

Struttura	Z
NaCl	1.7476
CaCl	1.7627
Zinco blenda ZnS cubica	1.6381

I valori dell'energia di legame sono in accordo  
 sordo con quelli sperimentali e questo  
 è più di quello che ci si poteva aspettare  
 da questo tipo di teoria "modello".

Si possono fare dei miglioramenti (che non  
 altererebbero le nostre conclusioni)

- 1) Un esponente rappresenta meglio la  
 repulsione con-con (il potenziale Born-Hayer è  
 un po' usato).
- 2) La forza di dipolo  $\sim \frac{1}{r^6}$  dovrebbe essere  
 considerata
- 3) Le energie vibrazionali di punto zero  
 dell'anione dovrebbero essere considerate

### CRISTALLI COVALENTI

Il legame covalente si forma partendo da due  
 elettroni (uno per ciascuno dei due atomi che  
 partecipano al legame).

Gli elettroni tendono a localizzarsi parzialmente  
 nella regione tra la coppia di atomi uniti nel  
 legame. Gli spai dei due elettroni sono  
 antiparalleli.

Il legame covalente è marcatamente direzionale.  
 Carbonio, silicio, germanio  $\rightarrow$  struttura del  
 diamante

Ogni atomo è legato da un secondo gli angoli di  
 un tetraedro. Non è una struttura molto compatta  
 perché solo 4 un mentre l'impaccamento  
 ne prende 12.

Tra i due limiti estremi del legame ionico e covalente  
vi è un continuo di situazioni intermedie.

A differenza dei cristalli molecolari e ionici le  
distribuzioni di elettroni dei valori di cristalli  
covalenti e metallici differiscono molto da quelle  
degli atomi isolati.

Quindi l'energia di coesione non può essere  
calcolata in maniera così semplice come abbiamo  
fatto nei due casi precedenti, cioè calcolando l'en.  
pot. classica di un set di atomi/debolmente  
deformati.

## METALLI

I metalli hanno un'elevata conducibilità elettrica  
ed un gran numero di elettroni che è in  
grado di muoversi liberamente - generalmente  
uno o due per atomo. Gli elettroni disponibili  
a muoversi all'interno di un metallo sono detti  
elettroni di conduzione (fanno quelli di valore degli  
atomi isolati). La conducibilità più distinta  
è che l'en. degli elettroni di conduzione è molto  
più bassa di quella degli elettroni di valore  
degli atomi liberi.

Il legame fornito dagli elettroni di conduzione  
non è molto forte. L'energia di legame dei  
metalli elastici è molto più bassa di quella  
di un atomo elastico.

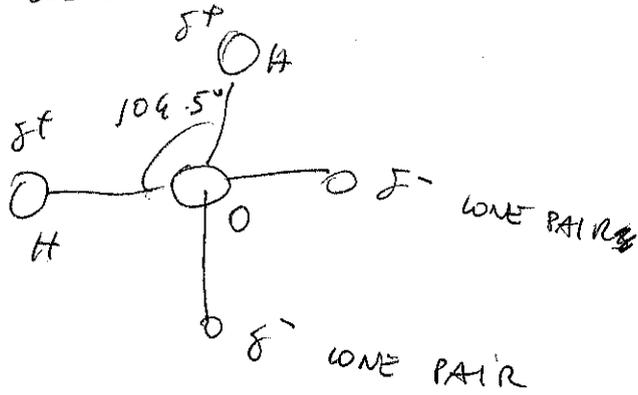
I metalli tendono a cristallizzare in strutture  
cubiche  $hcp$ ,  $fcc$ ,  $bcc$ . (non in strutture poco compatte  
come il diidruro).

## LEGAME IDROGENO

è responsabile delle proprietà  
dell' $H_2O$  e del ghiaccio.

Le legami idrogeno dell'acqua ~~è~~ ~~part~~ covalente.

La molecola ha un legame covalente



OX  $\rightarrow$  ibridato  $sp^3$

Gli idrogeno sono "profondi" ~~con~~ il loro elettrone ~~che~~ ~~è~~ la maggior parte del tempo vicino all'OX.

L'ossigeno (8 elettroni:  $1s^2 2s^2 2p^4$ ) per formare ~~la molecola~~ l'atomo ha bisogno di due elettroni. Ibrida  $sp^3$  e forma due legami con gli H in cui l'elettrone che l'H mette a comune passa la maggior parte del tempo vicino all'ossigeno e ha due lone pairs.

$104.5^\circ$  è piccolo dell'angolo tetraedico ~~che~~ ~~è~~ ~~il~~ ~~angolo~~ ~~tra~~ ~~due~~ ~~legami~~ ~~covalenti~~