



Fisica dello Stato Solido

Lezione n.3

Prima Zona di Brilluoin - Energia di coesione dei cristalli

Corso di Laurea Specialistica

Ingegneria Elettronica

a.a.07-08

http://www.de.unifi.it/FISICA/Bruzzi/bruzzi_dida_fss.html

SOMMARIO

1. Reticolo Reciproco

Prima zona di Brillouin per bcc ed fcc – Diffrazione e reticolo reciproco.

2. Orbitali atomici e molecolari

Tavola periodica – orbitali atomici – legame covalente - configurazione elettronica degli elementi

3. Energia di coesione dei cristalli

Scale di elettronegatività - solidi molecolari – potenziale di Lennard Jones – Solidi Ionici – costante di Madelung – legame idrogeno - solidi covalenti – legame covalente – ibridizzazione sp^2 , sp^3 e con orbitali d – solidi metallici – metalli di transizione.

Esercizio

Un reticolo tridimensionale ha vettori primitivi di base: $\underline{a}_1 = a\underline{u}_x$; $\underline{a}_2 = \underline{u}_x + b\underline{u}_y$ con $a = b = 2\text{\AA}$ ed $\underline{a}_3 = c\underline{u}_z$ con $c = 3\text{\AA}$. Determinare i vettori primitivi del reticolo reciproco.

Soluzione: Utilizziamo le definizioni:

$$\underline{A}_1 = 2\pi \frac{\underline{a}_2 \times \underline{a}_3}{\underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3}; \quad \underline{A}_2 = 2\pi \frac{\underline{a}_3 \times \underline{a}_1}{\underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3}; \quad \underline{A}_3 = 2\pi \frac{\underline{a}_1 \times \underline{a}_2}{\underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3}.$$

Il volume della cella primitiva è:

$$\underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3 = a\underline{u}_x \cdot (\underline{u}_x + b\underline{u}_y) \times c\underline{u}_z = a\underline{u}_x \cdot (-c\underline{u}_y + bc\underline{u}_x) = abc = 12 \text{\AA}^3.$$

Otteniamo:

$$\underline{A}_1 = 2\pi \frac{\underline{a}_2 \times \underline{a}_3}{\underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3} = 2\pi \frac{b\underline{u}_x - \underline{u}_y}{ab}; \quad \underline{A}_2 = 2\pi \frac{\underline{a}_3 \times \underline{a}_1}{abc} = 2\pi \frac{ac\underline{u}_y}{abc} = \frac{2\pi}{b} \underline{u}_y$$

$$\underline{A}_3 = 2\pi \frac{\underline{a}_1 \times \underline{a}_2}{abc} = 2\pi \frac{ab\underline{u}_z}{abc} = \frac{2\pi}{c} \underline{u}_z.$$

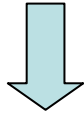
Prima Zona di Brillouin

La cella di Wigner Seitz può essere definita anche per il reticolo reciproco. In questo caso viene chiamata prima zona di Brillouin.

Determiniamo la prima Zona di Brillouin per i reticoli reciproci dei reticoli di Bravais BCC (cubico a corpo centrato) e FCC (a facce centrate) .

Reticolo Reciproco del reticolo cubico a corpo centrato BCC

Scegliamo questa terna di vettori primitivi per il reticolo di Bravais bcc



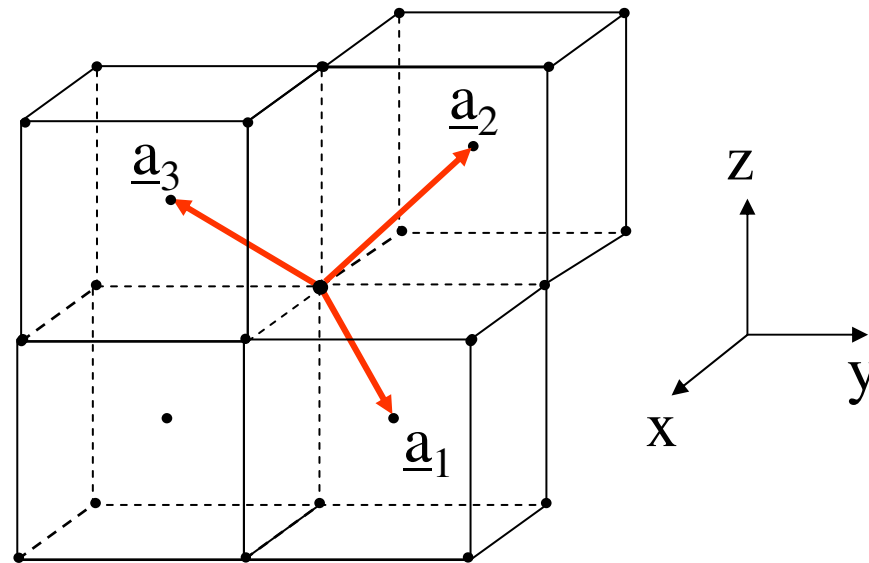
$$\underline{a}_1 = a/2 (\underline{u}_x + \underline{u}_y - \underline{u}_z)$$

$$\underline{a}_2 = a/2 (-\underline{u}_x + \underline{u}_y + \underline{u}_z)$$

$$\underline{a}_3 = a/2 (\underline{u}_x - \underline{u}_y + \underline{u}_z)$$

Il volume della cella è:

$$V = \underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3 = \frac{a^3}{2}$$



Calcoliamo quindi le espressioni dei vettori primitivi nel reticolo reciproco:

$$\underline{A}_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} = 2\pi \frac{\frac{a}{2}(-u_x + u_y + u_z) \times \frac{a}{2}(u_x - u_y + u_z)}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(u_x + u_y)$$

$$\underline{A}_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} = 2\pi \frac{\frac{a}{2}(u_x - u_y + u_z) \times \frac{a}{2}(u_x + u_y - u_z)}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(u_y + u_z)$$

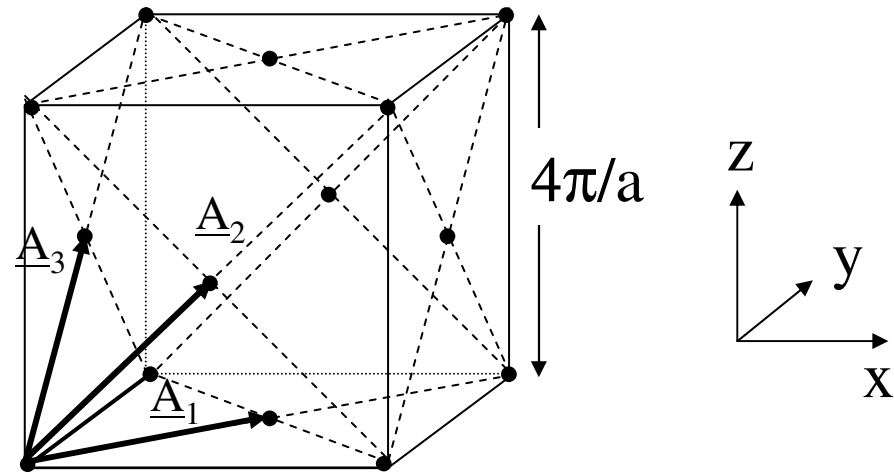
$$\underline{A}_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} = 2\pi \frac{\frac{a}{2}(u_x + u_y - u_z) \times \frac{a}{2}(-u_x + u_y + u_z)}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(u_x + u_z)$$

Le espressioni vettoriali trovate corrispondono ai vettori primitivi di un FCC

$$\underline{A}_1 = \frac{2\pi}{a}(u_x + u_y)$$

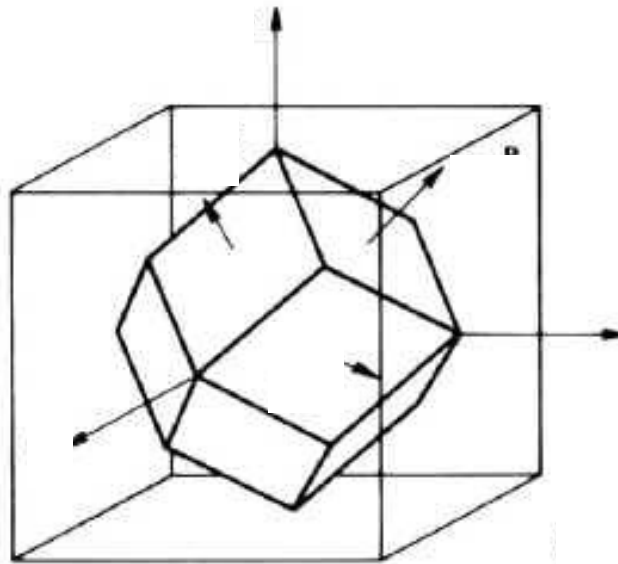
$$\underline{A}_2 = \frac{2\pi}{a}(u_y + u_z)$$

$$\underline{A}_3 = \frac{2\pi}{a}(u_x + u_z)$$



Il reticolo reciproco di un reticolo cubico a corpo centrato è un reticolo cubico a facce centrate.

**La prima zona di Brilluoin di un reticolo bcc è un
dodecaedro rombico**



Reticolo Reciproco del reticolo cubico a facce centrate FCC

Scegliamo questa terna di vettori primitivi per il reticolo di Bravais fcc



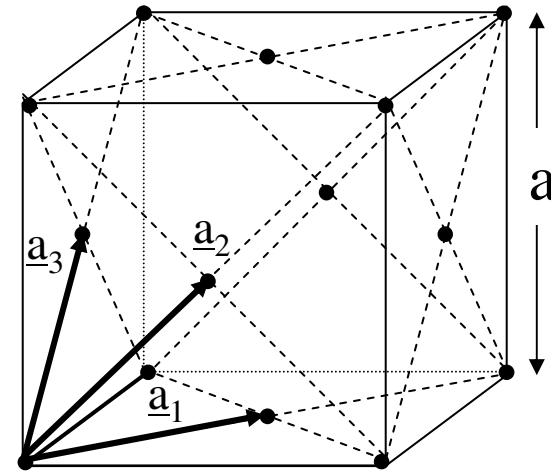
$$\underline{a}_1 = a/2 (\underline{u}_x + \underline{u}_y)$$

$$\underline{a}_2 = a/2 (\underline{u}_x + \underline{u}_z)$$

$$\underline{a}_3 = a/2 (\underline{u}_y + \underline{u}_z)$$

Il volume della cella è:

$$V = \underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3 = \frac{a^3}{4}$$



Calcoliamo quindi le espressioni dei vettori primitivi nel reticolo reciproco:

$$\underline{A}_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} = 2\pi \frac{\frac{a}{2}(u_y + u_z) \times \frac{a}{2}(u_x + u_z)}{\frac{a^3}{4}} = \frac{2\pi}{a}(u_x + u_y - u_z)$$

$$\underline{A}_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} = 2\pi \frac{\frac{a}{2}(u_x + u_z) \times \frac{a}{2}(u_x + u_y)}{\frac{a^3}{4}} = \frac{2\pi}{a}(-u_x + u_y + u_z)$$

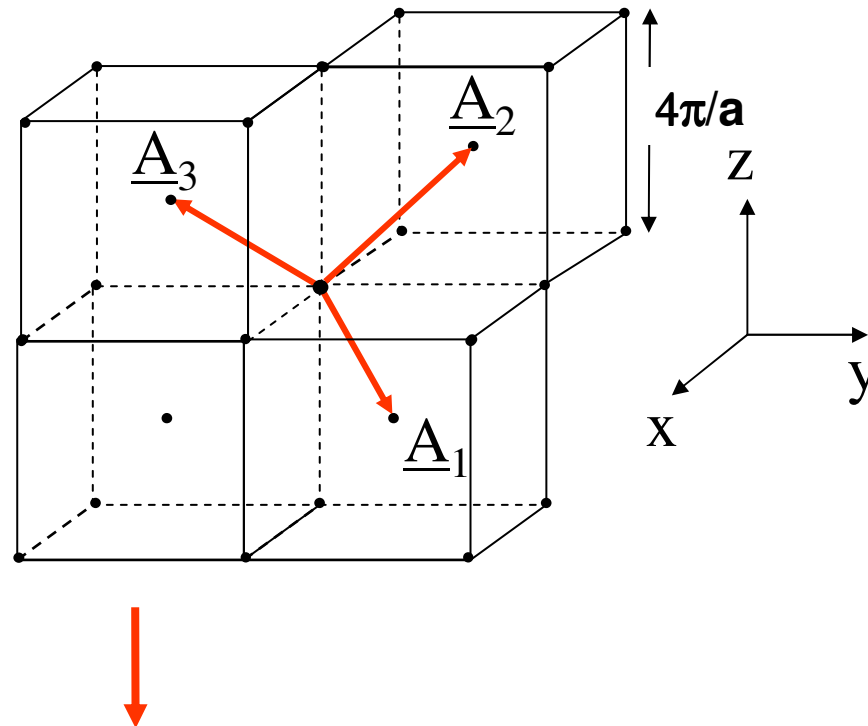
$$\underline{A}_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} = 2\pi \frac{\frac{a}{2}(u_x + u_y) \times \frac{a}{2}(u_y + u_z)}{\frac{a^3}{4}} = \frac{2\pi}{a}(u_x - u_y + u_z)$$

Le espressioni vettoriali trovate corrispondono ai vettori primitivi di un BCC

$$\underline{A}_1 = \frac{2\pi}{a}(u_x + u_y - u_z)$$

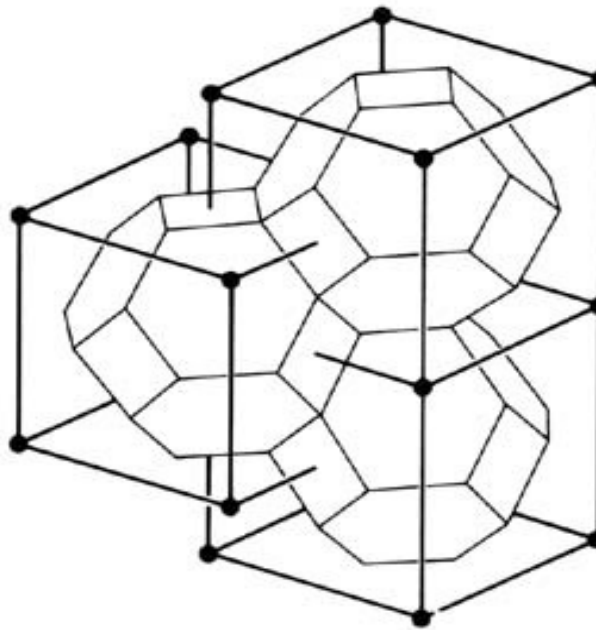
$$\underline{A}_2 = \frac{2\pi}{a}(-u_x + u_y + u_z)$$

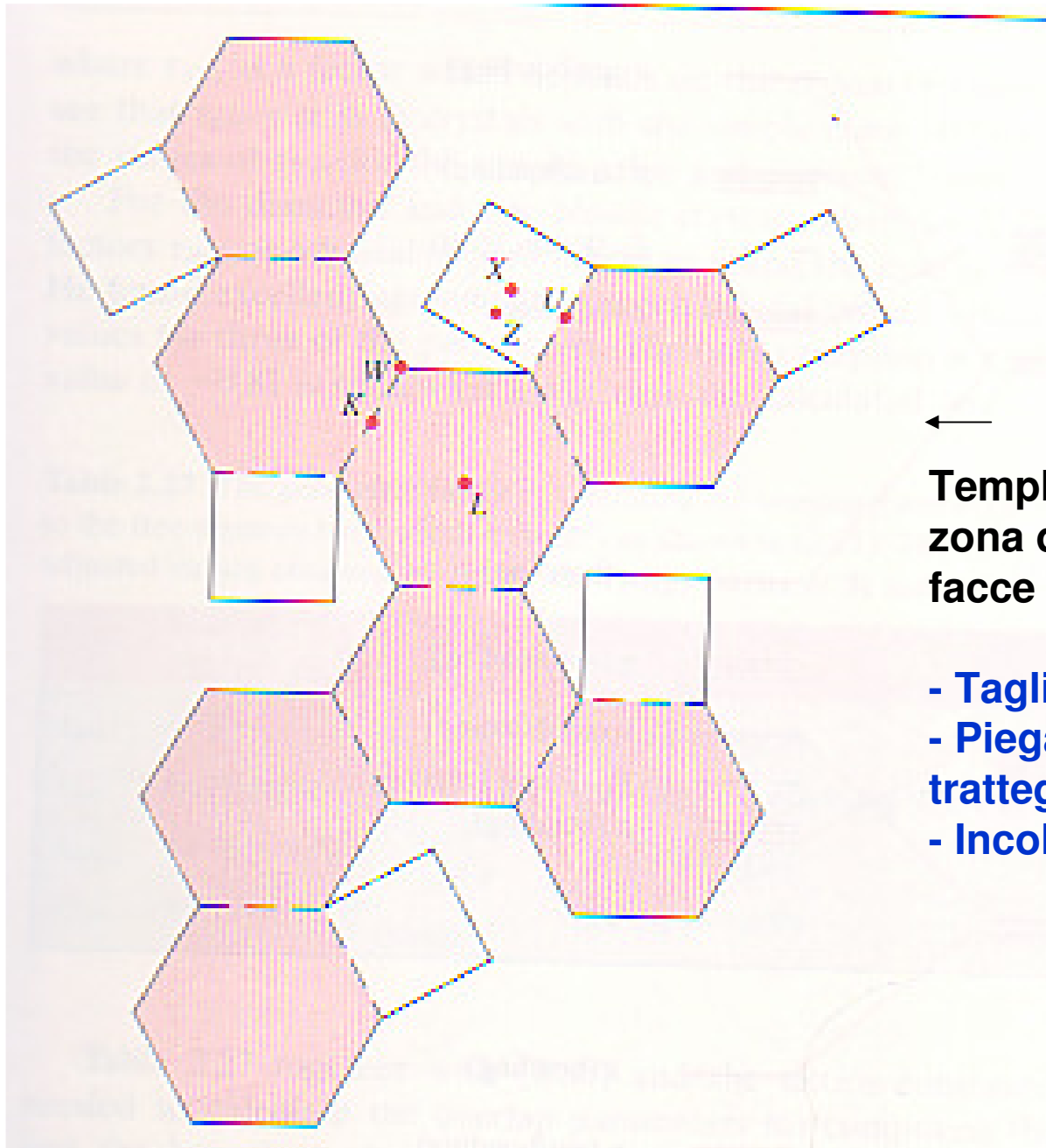
$$\underline{A}_3 = \frac{2\pi}{a}(u_x - u_y + u_z)$$



**Il reticolo reciproco di un reticolo cubico a facce centrate
è un reticolo cubico a corpo centrato.**

**La prima zona di Brilluoin di un reticolo fcc è un
ottaedro troncato**





←
**Template per costruire la prima
 zona di Brillouin di un reticolo a
 facce centrate**

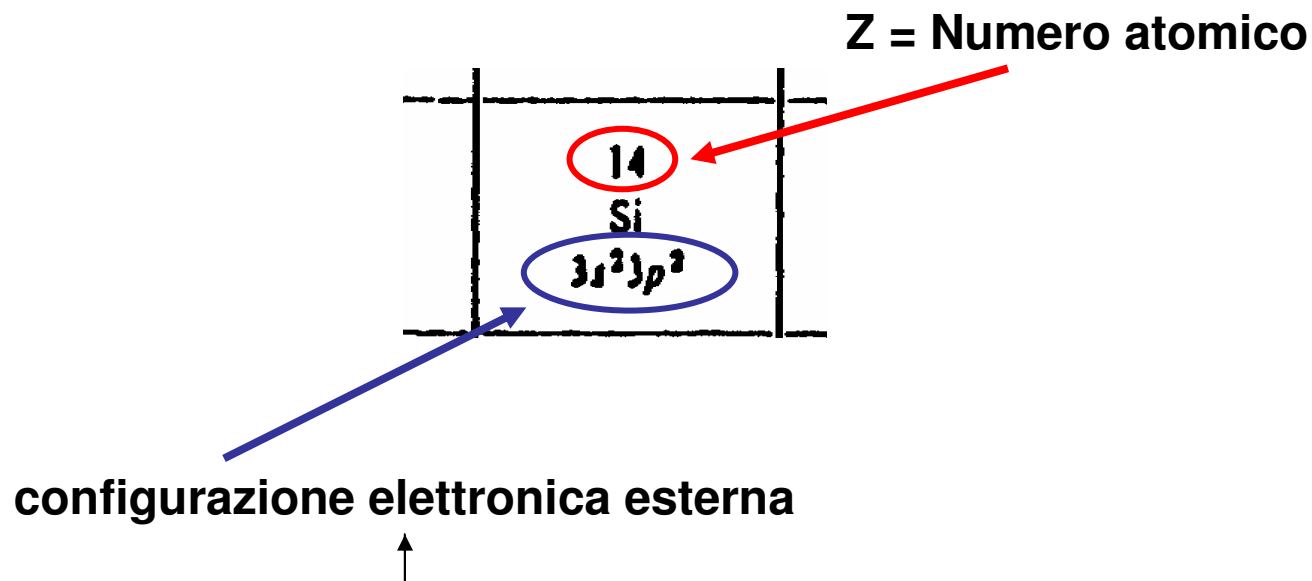
- Tagliare lungo le linee continue
- Piegare lungo le linee
tratteggiate
- Incollare i lembi bianchi

TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

CHIAVE DI LETTURA																		18 VIIIA (gas nobili)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
GRUPPI 1 IA		2 IIA		3 IIIB		4 IVB		5 VB		6 VIB		7 VIIB		8 VIII		9 VIIIB		10		11 IB		12 IIB		13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA (gas nobili)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1 H Idrogeno 1,0079 2,1 -259,14 -252,5 1s ¹		3 Li Litio 6,941 1,0 180,54 1336 1s ² 2s ¹		4 Be Berillio 9,01218 1,5 1287 2770 1s ² 2s ²		11 Na Sodio 22,98977 0,9 97,82 891,4 (Ne)3s ¹		12 Mg Magnesio 24,305 1,2 650 1738 (Ne)3s ²		19 K Potassio 39,0983 0,8 63,2 785,5 (Ar)4s ¹		20 Ca Calcio 40,08 1,0 850 1534 (Ar)4s ²		21 Sc Scandio 44,9559 1,3 1539 3280 (Ar)3d ¹ 4s ²		22 Ti Titanio 47,88 1,5 1675 3260 (Ar)3d ² 4s ²		23 V Vanadio 50,9415 1,6 1917 3450 (Ar)3d ³ 4s ²		24 Cr Cromo 51,995 1,6 1917 2642 (Ar)3d ⁵ 4s ¹		25 Mn Manganese 54,9380 1,5 1245 2097 (Ar)3d ⁵ 4s ²		26 Fe Ferro 55,847 1,8 1536 3000 (Ar)3d ⁶ 4s ²		27 Co Cobalto 58,9332 1,8 1493 3100 (Ar)3d ⁷ 4s ²		28 Ni Nichel (io) 58,69 1,8 1455 2900 (Ar)3d ⁸ 4s ²		29 Cu Rame 63,546 1,9 1083 2595 (Ar)3d ¹⁰ 4s ¹		30 Zn Zinco 65,38 1,6 907 (Ar)3d ¹⁰ 4s ²		31 Ga Gallio 69,72 1,6 2403 (Zn)4p ¹		32 Ge Germanio 72,59 1,8 2830 (Zn)4p ²		33 As Arsenico 74,9216 2,0 613 (solid.) (Zn)4p ³		34 Se Selenio 78,96 2,4 685 (Zn)4p ⁴		35 Br Bromo 79,904 2,8 587,8 (Zn)4p ⁵		36 Kr Kripton 83,80 — — (Zn)4p ⁶		37 Rb Rubidio 85,4678 0,8 39 688 (Kr)5s ¹		38 Sr Stronzio 87,62 1,0 757 1366 (Kr)5s ²		39 Y Ittrio 88,9059 1,3 1509 2927 (Kr)4d ¹ 5s ²		40 Zr Zirconio 91,224 1,4 1859 3577 (Kr)4d ² 5s ²		41 Nb Niobio 92,9064 1,6 2468 4927 (Kr)4d ⁴ 5s ¹		42 Mo Molibdeno 95,94 1,8 2622 4855 (Kr)4d ⁵ 5s ¹		43 Tc Tecnecio (98) 1,9 2200 — (Kr)4d ⁵ 5s ²		44 Ru Rutenio 101,07 2,2 2450 4500 (Kr)4d ⁷ 5s ¹		45 Rh Rodio 102,9055 2,2 1554 3167 (Kr)4d ⁸ 5s ¹		46 Pd Palladio 106,42 2,2 1554 3167 (Kr)4d ¹⁰		47 Ag Argento 107,868 1,9 961 2142 (Kr)4d ¹⁰ 5s ¹		48 Cd Cadmio 112,41 1,7 320,9 767 (Kr)4d ¹⁰ 5s ²		49 In Indio 114,82 1,7 326,7 2009 (Cd)5p ¹		50 Sn Stagno 118,71 1,8 326,7 2009 (Cd)5p ²		51 Sb Antimonio 121,75 1,9 630 1635 (Cd)5p ³		52 Te Tellurio 127,60 2,1 450 990 (Cd)5p ⁴		53 I Iodio 126,9045 2,5 113,5 185,24 (Cd)5p ⁵		54 Xe Xenon 131,29 — — (Cd)5p ⁶		55 Cs Cesio 132,9054 0,7 28 705 (Xe)6s ¹		56 Ba Bario 137,33 0,9 710 1600 (Xe)6s ²		57 La Lantanio 138,9055 1,1 920 3454 (Xe)5d ¹ 6s ²		58 Ce Cerio 140,12 1,1 785 3257 (Xe)4f ¹ 6s ²		59 Pr Praseodimio 140,9077 1,1 935 3290 (Xe)4f ² 6s ²		60 Nd Neodimio 144,24 1,2 1024 3030 (Xe)4f ⁴ 6s ²		61 Pm Promezio (145) 1,2 1169 — (Xe)4f ⁵ 6s ²		62 Sm Samario 150,36 1,2 1072 1900 (Xe)4f ⁶ 6s ²		63 Eu Europio 151,96 1,0 826 1489 (Xe)4f ⁷ 6s ²		64 Gd Gadolinio 157,25 1,1 1312 3000 (Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		65 Tb Terbio 158,9254 1,2 856 2800 (Xe)4f ⁹ 6s ²		66 Dy Disprosio 162,50 1,2 1470 2330 (Xe)4f ¹⁰ 6s ²		67 Ho Olmio 164,9304 1,2 1470 2720 (Xe)4f ¹¹ 6s ²		68 Er Erbio 167,26 1,2 1470 2500 (Xe)4f ¹² 6s ²		69 Tm Tulio 168,9342 1,2 1470 1727 (Xe)4f ¹³ 6s ²		70 Yb Itrterbio 173,04 1,1 1550 1427 (Xe)4f ¹⁴ 6s ²		71 Lu Lutezio 174,967 1,2 1550 3327 (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		72 Hf Hafnio 178,49 1,3 2227 5429 (Xe)4f ¹⁴ 5d ² 6s ²		73 Ta Tantalio 180,9479 1,5 2996 5429 (Xe)4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²		74 W Wolframio (Tungsteno) 183,85 1,7 3410 5927 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²		75 Re Renio 186,207 1,9 3180 5927 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²		76 Os Osmio 190,2 2,2 3180 5927 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²		77 Ir Iridio 192,22 2,2 2443 5927 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²		78 Pt Platino 195,08 2,2 1773 3827 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ²		79 Au Oro 196,9665 2,4 1064,8 2808 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹		80 Hg Mercurio 200,59 1,9 382,7 356,72 (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²		81 Tl Tallio 204,383 1,8 303,5 1457 (Hg)6p ¹		82 Pb Piombo 207,2 1,8 327,4 1740 (Hg)6p ²		83 Bi Bismuto 208,9804 1,9 271 1560 (Hg)6p ³		84 Po Polonio (209) 2,0 271 962 (Hg)6p ⁴		85 At Astato (210) 2,2 254 — (Hg)6p ⁵		86 Rn Radon (222) — — (Hg)6p ⁶		104* (261)		105* (262)		106* (263)		107* (262)		109*																																																																																																																																																																																																											
ELEMENTI DI TRANSIZIONE INTERNA																		58 Ce Cerio 140,12 1,1 785 3257 (Xe)4f ¹ 6s ²										59 Pr Praseodimio 140,9077 1,1 935 3290 (Xe)4f ² 6s ²										60 Nd Neodimio 144,24 1,2 1024 3030 (Xe)4f ⁴ 6s ²										61 Pm Promezio (145) 1,2 1169 — (Xe)4f ⁵ 6s ²										62 Sm Samario 150,36 1,2 1072 1900 (Xe)4f ⁶ 6s ²										63 Eu Europio 151,96 1,0 826 1489 (Xe)4f ⁷ 6s ²										64 Gd Gadolinio 157,25 1,1 1312 3000 (Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²										65 Tb Terbio 158,9254 1,2 856 2800 (Xe)4f ⁹ 6s ²										66 Dy Disprosio 162,50 1,2 1470 2330 (Xe)4f ¹⁰ 6s ²										67 Ho Olmio 164,9304 1,2 1470 2720 (Xe)4f ¹¹ 6s ²										68 Er Erbio 167,26 1,2 1470 2500 (Xe)4f ¹² 6s ²										69 Tm Tulio 168,9342 1,2 1470 1727 (Xe)4f ¹³ 6s ²										70 Yb Itrterbio 173,04 1,1 1550 1427 (Xe)4f ¹⁴ 6s ²										71 Lu Lutezio 174,967 1,2 1550 3327 (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²										72 Hf Hafnio 178,49 1,3 2227 5429 (Xe)4f ¹⁴ 5d ² 6s ²										73 Ta Tantalio 180,9479 1,5 2996 5429 (Xe)4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²										74 W Wolframio (Tungsteno) 183,85 1,7 3410 5927 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²										75 Re Renio 186,207 1,9 3180 5927 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²										76 Os Osmio 190,2 2,2 3180 5927 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²										77 Ir Iridio 192,22 2,2 2443 5927 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²										78 Pt Platino 195,08 2,2 1773 3827 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ²										79 Au Oro 196,9665 2,4 1064,8 2808 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹										80 Hg Mercurio 200,59 1,9 382,7 356,72 (Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²										81 Tl Tallio 204,383 1,8 303,5 1457 (Hg)6p ¹										82 Pb Piombo 207,2 1,8 327,4 1740 (Hg)6p ²										83 Bi Bismuto 208,9804 1,9 271 1560 (Hg)6p ³										84 Po Polonio (209) 2,0 271 962 (Hg)6p ⁴										85 At Astato (210) 2,2 254 — (Hg)6p ⁵										86 Rn Radon (222) — — (Hg)6p ⁶										104* (261)										105* (262)										106* (263)										107* (262)										109*									
LANTANIDI (Periodo 6)																		90 Th Torio 232,0381 1,3 1842 -4500 (Rn)6d ² 7s ²										91 Pa Protattinio 231,0359 1,5 1560 4 (Rn)5f ² 6d ¹ 7s ²										92 U Uranio 238,0289 1,7 1132 3818 (Rn)5f ³ 6d ¹ 7s ²										93 Np Nettunio 237,0482 1,3 640 3918 (Rn)5f ⁴ 6d ¹ 7s ²										94 Pu Plutonio 244 1,3 640 3235 (Rn)5f ⁶ 7s ²										95 Am Americio (243) 1,3 1175 — (Rn)5f ⁷ 7s ²										96 Cm Curio (247) — 1350 — (Rn)5f ⁸ 6d ¹ 7s ²										97 Bk Berkelio (247) — 986 — (Rn)5f ⁹ 7s ²										98 Cf Californio (251) — 900 — (Rn)5f ¹⁰ 7s ²										99 Es Einsteinio (252) — — — (Rn)5f ¹¹ 7s ²										100 Fm Fermio (257) — — — (Rn)5f ¹² 7s ²										101 Md Mendelevio (258) — — — (Rn)5f ¹³ 7s ²										102 No Nobelio (259) — — — (Rn)5f ¹⁴ 7s ²										103 Lr Laurenzio (260) — — — (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²										ATTINIDI (Periodo 7)																																																																																																																																																																																																							

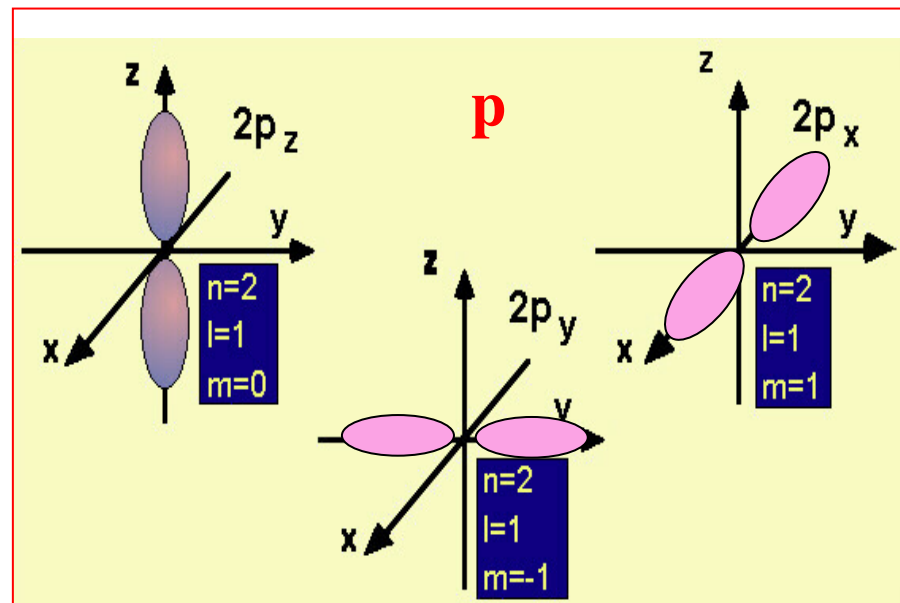
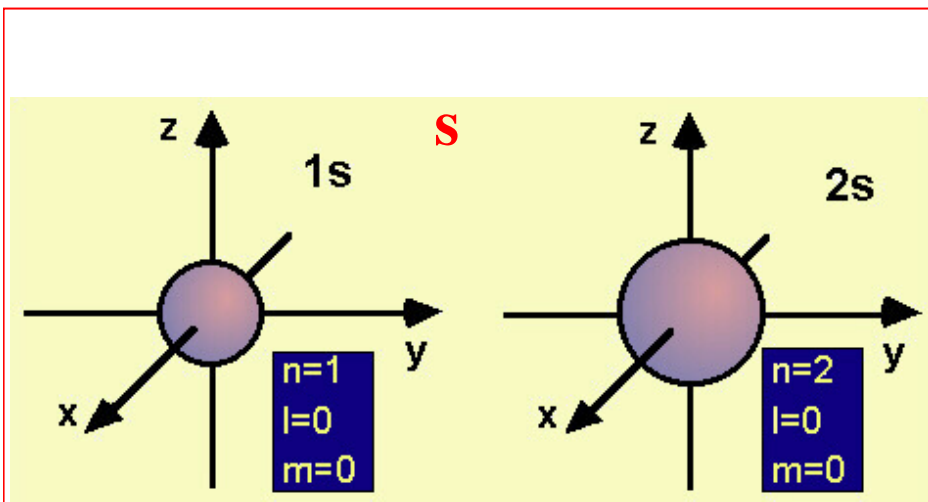
Configurazione elettronica esterna

Configurazione elettronica Struttura elettronica di un atomo od una molecola. Corrisponde al modo di distribuirsi degli elettroni negli orbitali dell'atomo o della molecola. E' particolarmente importante quella della shell più esterna.

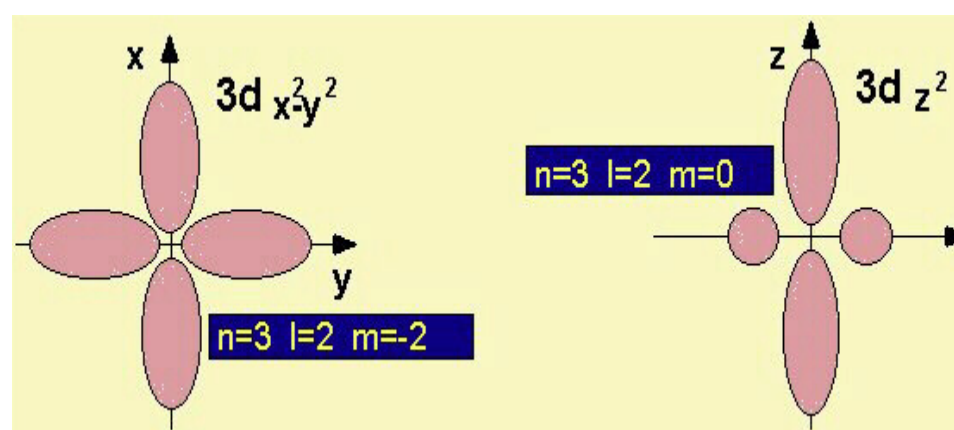
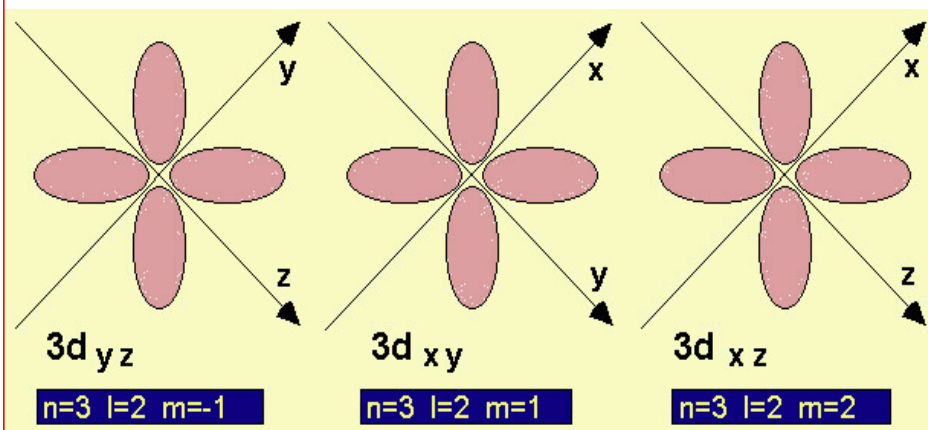


Orbitali atomici

numeri quantici n, l, m



d



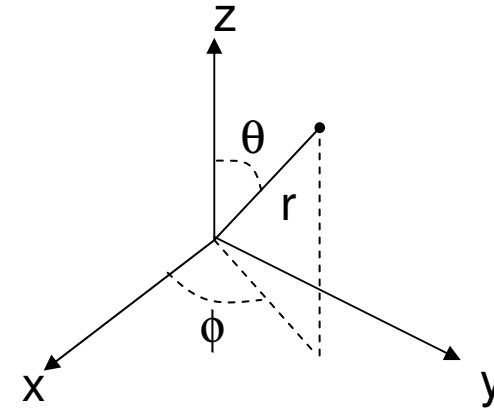
Orbitale atomico

$$\varphi(r, \theta, \phi) = \varphi_{n,l}(r) \varphi_{l,m}(\theta, \phi)$$

Fattore radiale

Fattore angolare

$$\text{Densità di Probabilità} = |\psi|^2$$



Probabilità che l'elettrone si trovi nella regione di spazio tra r ed $r + dr$

$$dP = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr$$

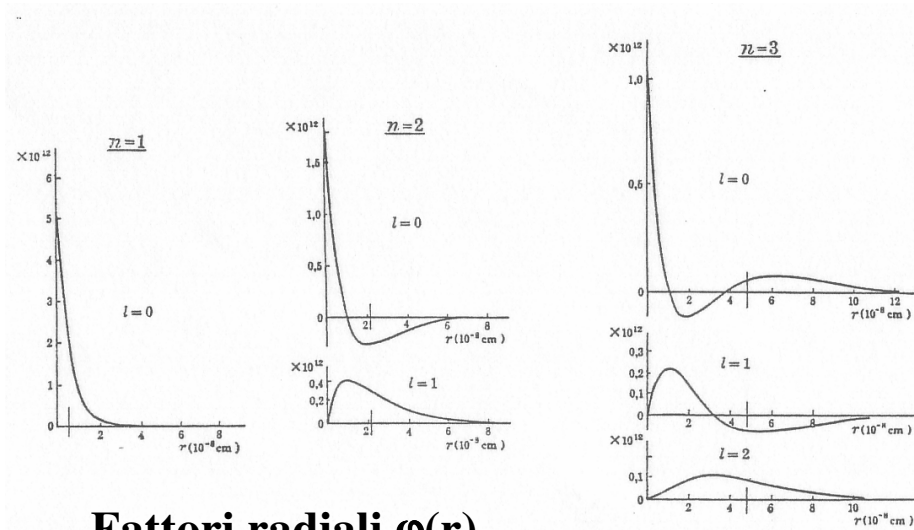
Orbitali atomici – Fattori radiali e angolari

Fattori radiali

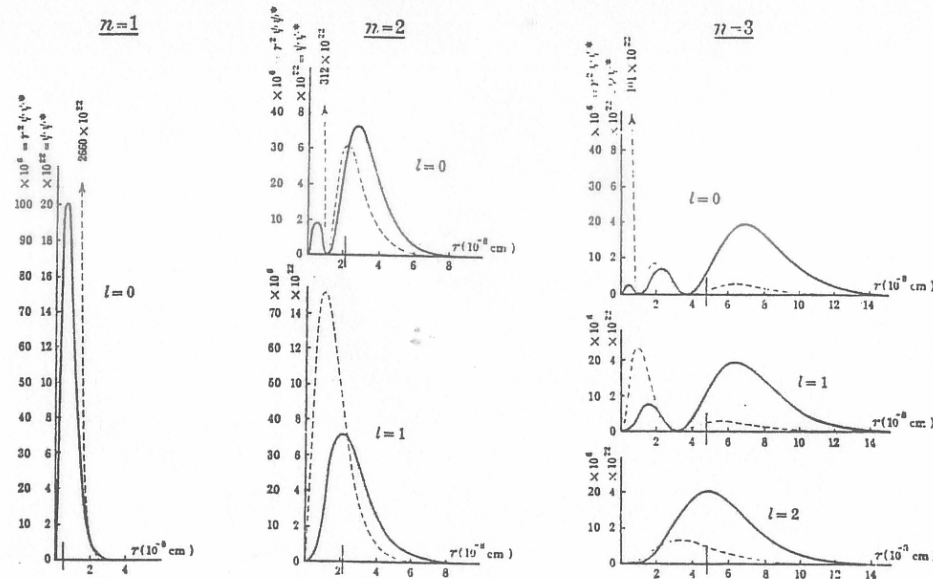
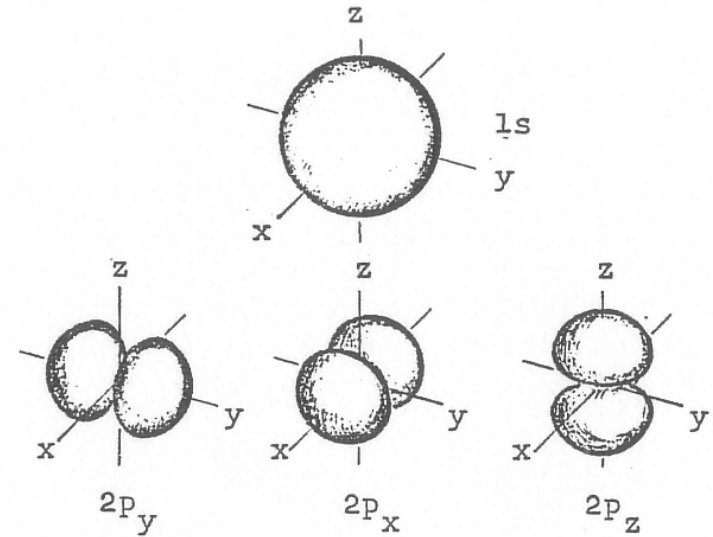
$\psi(1s) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
$\psi(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
$\psi(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
$\psi(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2) e^{-\sigma/2}$
$\psi(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/2}$
$\psi(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$\sigma = \frac{2 Z r}{n a_0} \qquad a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}$

Fattori angolari

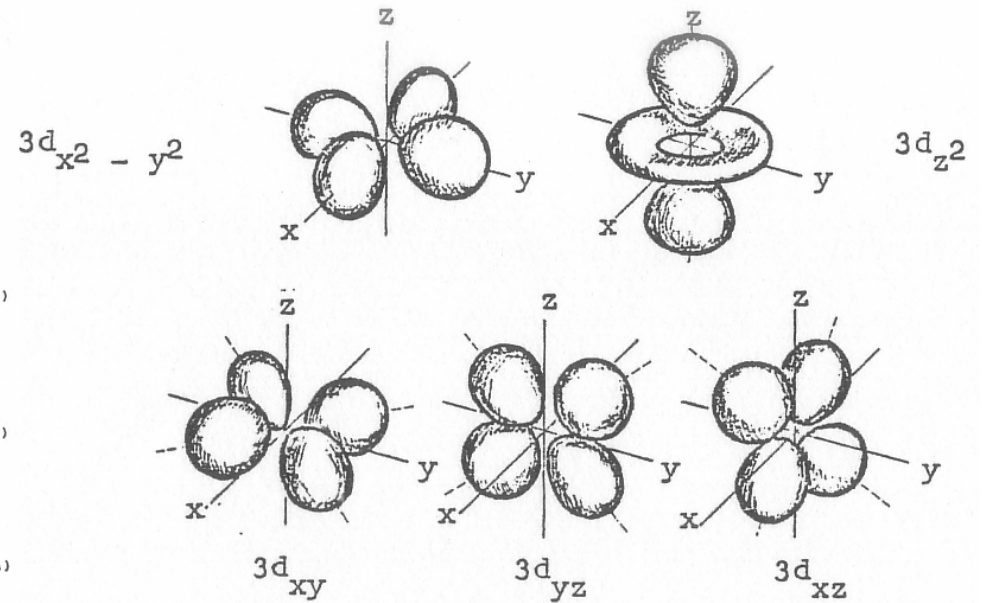
$\psi(s) = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$
$\psi(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin\vartheta \cos\varphi$
$\psi(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin\vartheta \sin\varphi$
$\psi(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos\vartheta$
$\psi(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2\vartheta - 1)$
$\psi(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\varphi$
$\psi(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin\vartheta \cos\vartheta \sin\varphi$
$\psi(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin^2\vartheta \cos 2\varphi$
$\psi(d_{xy}) = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin^2\vartheta \sin 2\varphi$



Fattori radiali $\phi(r)$



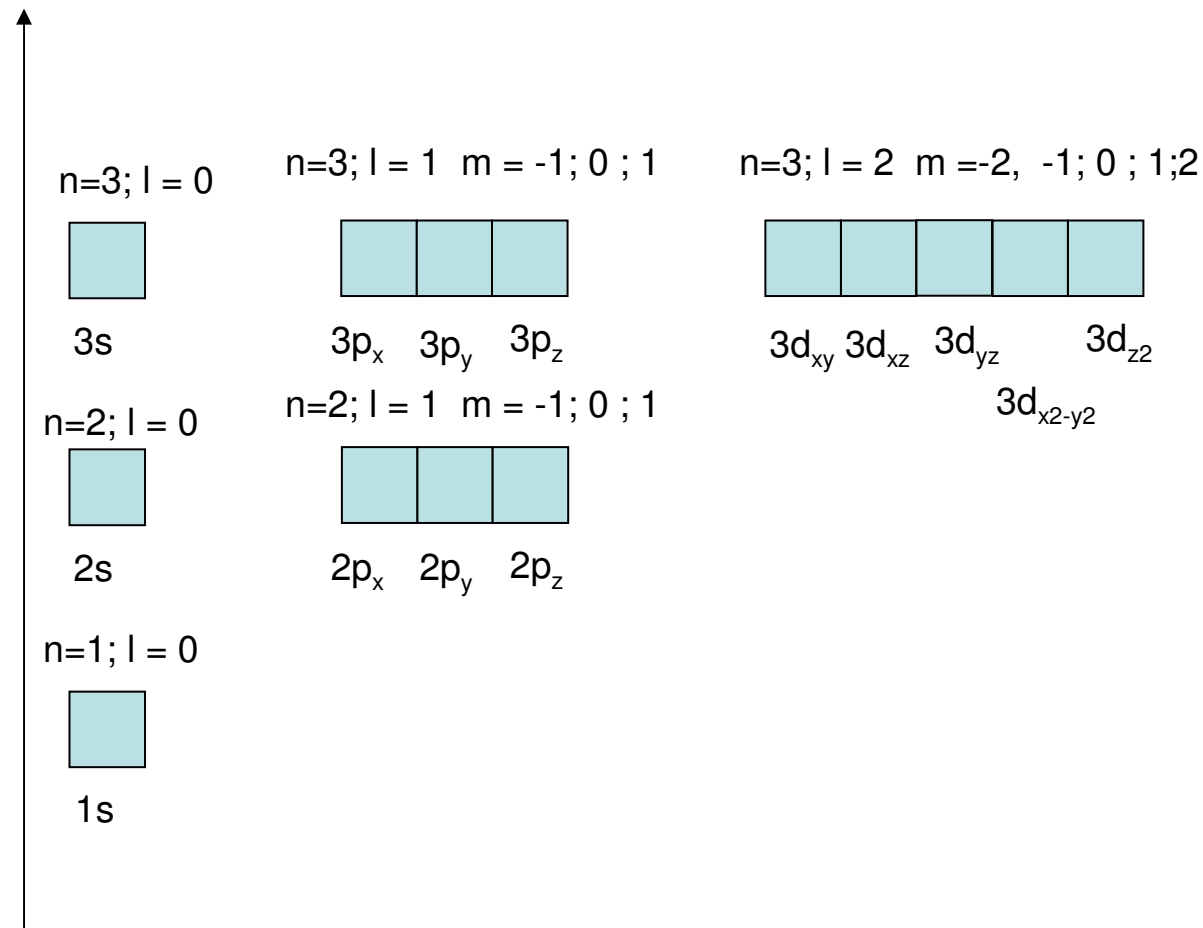
Fattori $r^2 |\phi(r)|^2$



Orbitali atomici

Riempimento orbitali atomici con elettroni

Energia



#	Simbolo	K	L		M		
1. Periodo		1s	2s	2p	3s	3p	3d
1	H	1					
2	He	2					
2. Periodo		1s	2s	2p	3s	3p	3d
3	Li	2	1				
4	Be	2	2				
5	B	2	2	1			
6	C	2	2	2			
7	N	2	2	3			
8	O	2	2	4			
9	F	2	2	5			
10	Ne	2	2	6			
3. Periodo		1s	2s	2p	3s	3p	3d
11	Na	2	2	6	1		
12	Mg	2	2	6	2		
13	Al	2	2	6	2	1	
14	Si	2	2	6	2	2	
15	P	2	2	6	2	3	
16	S	2	2	6	2	4	
17	Cl	2	2	6	2	5	
18	Ar	2	2	6	2	6	

3. Periodo		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
11	<u>Na</u>	2	2	6	1																
12	<u>Mg</u>	2	2	6	2																
13	<u>Al</u>	2	2	6	2	1															
14	<u>Si</u>	2	2	6	2	2															
15	<u>P</u>	2	2	6	2	3															
16	<u>S</u>	2	2	6	2	4															
17	<u>Cl</u>	2	2	6	2	5															
18	<u>Ar</u>	2	2	6	2	6															
4. Periodo		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	
19	<u>K</u>	2	2	6	2	6	..	1													
20	<u>Ca</u>	2	2	6	2	6	..	2													
21	<u>Sc</u>	2	2	6	2	6	1	2													
22	<u>Ti</u>	2	2	6	2	6	2	2													
23	<u>V</u>	2	2	6	2	6	3	2													
24	<u>Cr</u>	2	2	6	2	6	5	1													
25	<u>Mn</u>	2	2	6	2	6	5	2													
26	<u>Fe</u>	2	2	6	2	6	6	2													
27	<u>Co</u>	2	2	6	2	6	7	2													
28	<u>Ni</u>	2	2	6	2	6	8	2													
29	<u>Cu</u>	2	2	6	2	6	10	1													
30	<u>Zn</u>	2	2	6	2	6	10	2													
31	<u>Ga</u>	2	2	6	2	6	10	2	1												
32	<u>Ge</u>	2	2	6	2	6	10	2	2												

Nei **metalli nobili** la configurazione più stabile richiede che gli orbitali d siano pieni. Un elettrone s viene perciò trasferito in un orbitale d.

20 Ca $4s^2$	21 Sc $4s^2 3d^1$	22 Ti $4s^2 3d^2$	23 V $4s^2 3d^3$	24 Cr $4s^1 3d^5$	25 Mn $4s^2 3d^5$	26 Fe $4s^2 3d^6$	27 Co $4s^2 3d^7$	28 Ni $4s^2 3d^8$	29 Cu $4s^1 3d^{10}$	30 Zn $4s^2 3d^{10}$
--------------------	-------------------------	-------------------------	------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------

Cu $Z = 29$ $4s^1 3d^{10}$
Ag $Z = 47$ $5s^1 4d^{10}$
Au $Z = 79$ $6s^1 5d^{10} 4f^{14}$

In altri metalli invece, quali Cr e Mo, la configurazione più stabile prevede il trasferimento di elettroni in modo da avere **orbitali d semipieni**.

Cr $Z = 24$ $4s^1 3d^5$

Mo $Z = 42$ $5s^1 4d^5$

Legame dei cristalli

Energia di coesione = differenza tra energia degli atomi liberi ed energia del cristallo

La coesione dei solidi è dovuta interamente all'interazione elettrostatica attrattiva fra le cariche negative degli elettroni e quelle positive dei nuclei.

Le differenze osservate tra le forme di materia condensata sono causate da differenze nella distribuzione degli elettroni e dei nuclei, ed in modo particolare degli elettroni più esterni e degli ioni.

Le forze di coesione che tengono insieme gli atomi in una struttura cristallina, possono essere di intensità molto diversa. In molti casi si tratta di veri e propri legami, ionici o covalenti, in altri gli atomi o molecole interagiscono via forze di van der Waals. A seconda della natura delle forze di coesione individuiamo quattro classi di solidi, ciascuna caratterizzata da un comportamento chimico-fisico omogeneo, determinato dalla natura stessa del legame:

ionici - covalenti – molecolari - metallici

Parametri importanti per la formazione del legame

Configurazione elettronica Struttura elettronica di un atomo od una molecola. Corrisponde al modo di distribuirsi degli elettroni negli orbitali dell'atomo o della molecola.

Affinità elettronica Energia in gioco nel processo: $A + e^- \rightarrow A^-$ dove A è un atomo o uno ione elementare allo stato gassoso. Generalmente è espressa in kJ/mol.

Potenziale di 1^a ionizzazione Energia minima necessaria per portare a distanza infinita dal nucleo un elettrone partendo da un atomo neutro isolato. $A \rightarrow A^+ + e^-$

Elettronegatività Tendenza di un atomo ad attrarre gli elettroni di un legame. E' definita come la media aritmetica tra il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica. I valori riportati sono valutati su una scala relativa che ha come riferimento il Fluoro la cui elettronegatività è posta convenzionalmente uguale a 4.0 (Scala di Pauling).

Scale di elettronegatività

I A (1)	II A (2)	III B (13)	IV B (14)	V B (15)	VI B (16)	VII B (17)
H 2.20-----						
Li 0.97-0.94- 0.98	Be 1.47-1.46- 1.57	B 2.01-2.01- 2.04	C 2.50-2.63- 2.55	N 3.07-2.33- 3.04	O 3.50-3.17- 3.44	F 4.10-3.91- 3.98
Na 1.01-0.93- 0.93	Mg 1.23-1.32- 1.31	Al 1.47-1.81- 1.61	Si 1.74-2.44- 1.90	P 2.06-1.81- 2.19	S 2.44-2.41- 2.58	Cl 2.83-3.00- 3.16
K 0.91-0.80- 0.82	Ca 1.04----1.00	Ga 1.82-1.95- 1.81	Ge 2.02----2.01	As 2.20-1.75- 2.18	Se 2.48-2.23- 2.55	Br 2.74-2.76- 2.96
Rb 0.89-----0.82	Sr 0.99----- 0.95	In 1.49-1.80- 1.78	Sn 1.72----1.80	Sb 1.82-1.65- 2.05	Te 2.01-2.10-2.1	I 2.21-2.56- 2.66
Cs 0.86-----0.79	Ba 0.97-----0.89	Tl 1.44-----1.62	Pb 1.55----1.87	Bi 1.67----2.02	Po 1.76-----2.0	At 1.96-----2.2

Scale di elettronegatività. La prima secondo Allred-Rochow (in base alla forza esercitata dal nucleo su elettroni di valenza); la seconda secondo R.S.Mulliken (proporzionale al prodotto tra potenziale di ionizzazione e affinità elettronica diviso due) vale per atomi isolati; la terza secondo L.Pauling (in base alla termochimica delle energie di ionizzazione dei legami). **L'elettronegatività cresce da sinistra a destra e dal basso verso l'alto.**

A. Solidi Molecolari e cristalli di gas inerti

Sono costituiti da **molecole**, che possono essere tenute insieme da forze di van der Waals (ad esempio lo iodio (I_2) cristallino e molti altri cristalli molecolari di elementi non metallici) o da legami a idrogeno (ad esempio il ghiaccio). Anche i gas nobili quando solidificano hanno atomi che interagiscono tra loro con forze di van der Waals.

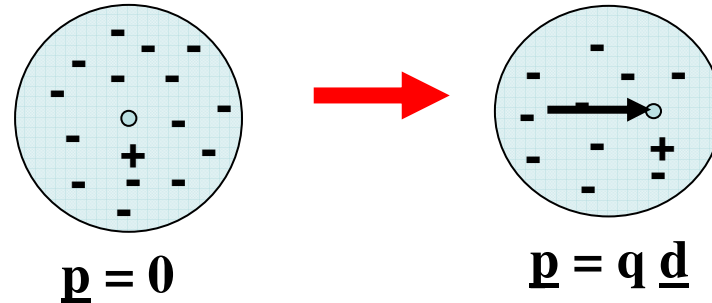
I solidi molecolari sono caratterizzati da:

- consistenza tenera
- bassi punti di fusione
- bassi punti di ebollizione (alta volatilità)
- cattiva conducibilità elettrica

Nei cristalli di gas inerti gli orbitali elettronici più esterni sono completi, si ha simmetria sferica, per il principio di esclusione di Pauli non è favorita la sovrapposizione degli orbitali di due atomi vicini. L'energia di coesione è dovuta a forze di Van der Waals.

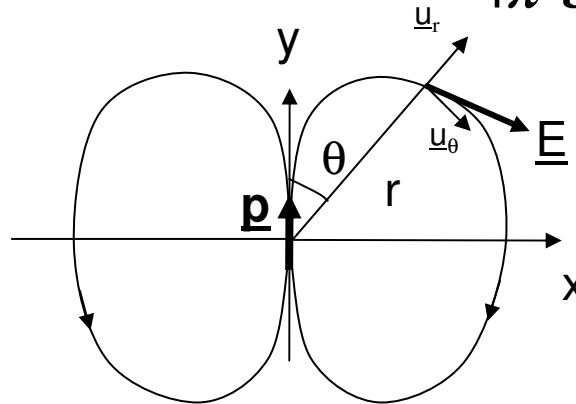
Interazione tra atomi di gas inerte

Momento di dipolo elettrico \underline{p}

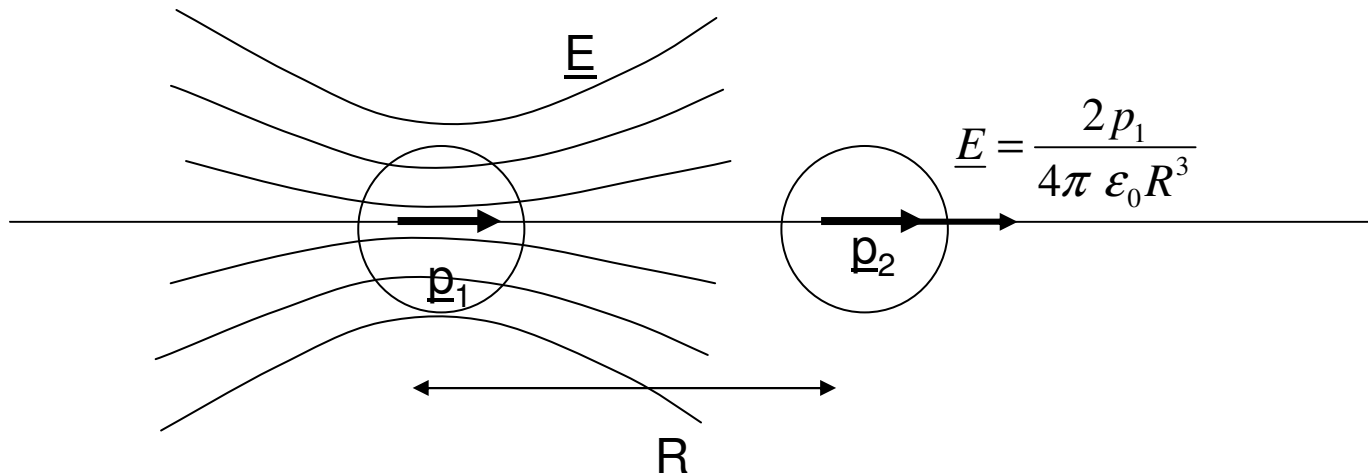


Se le distribuzioni di carica sono fisse, l'interazione tra gli atomi è nulla poiché il campo elettrostatico fuori della sfera carica è nullo. In realtà la carica elettronica può presentare delle variazioni di distribuzione spaziale nel tempo e dare perciò luogo a dipolo elettrico. L'energia di coesione è data dall'interazione dei dipoli elettrici così creatisi in atomi diversi.

Campo \underline{E} prodotto da un dipolo elettrico:
$$\underline{E} = \frac{qd}{4\pi \epsilon_0 r^3} (2 \cos \theta \underline{u}_r + \sin \theta \underline{u}_\theta)$$



Il campo \underline{E} prodotto dal dipolo elettrico fluttuante \underline{p}_1 produce sull'atomo 2 un dipolo elettrico indotto: $\underline{p}_2 = \alpha \underline{E}$ con α = polarizzabilità elettronica.



L'energia potenziale di interazione tra i due momenti di dipolo è:

$$U = -\underline{p}_2 \cdot \underline{E}_1 = -\alpha E^2 = -\frac{\alpha p_1^2}{\pi \epsilon_0 R^6} = -\frac{C}{R^6}$$

A causa del fattore R^{-6} l'interazione aumenta rapidamente a distanze brevi.

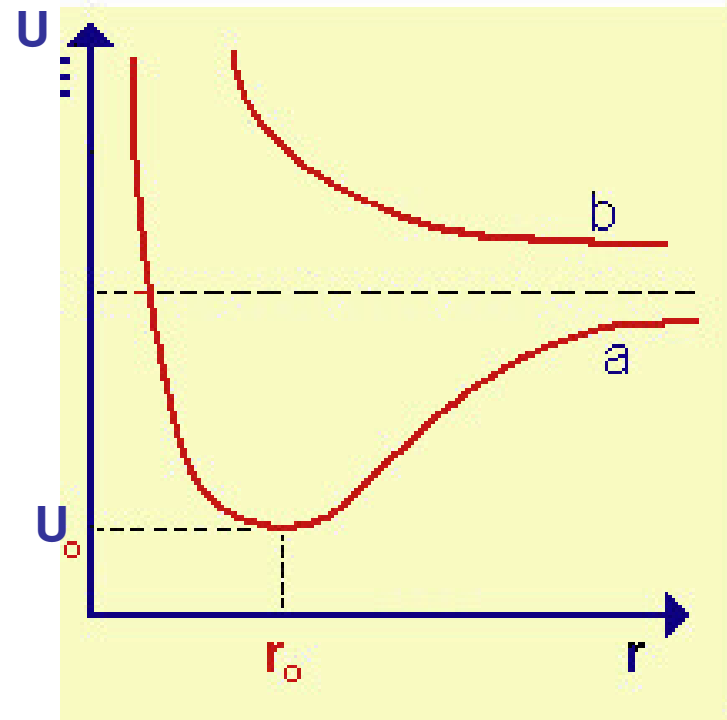
A distanze molto ravvicinate però l'energia del sistema è repulsiva, perché le distribuzioni di carica dei due atomi non si devono sovrapporre, per il principio di esclusione di Pauli.

Potenziale repulsivo empirico: $U_r = \frac{B}{R^{12}}$; $U_r = \lambda e^{-\frac{R}{\rho}}$

(a) formazione di un legame (b) descrive la repulsione tra i due atomi.
 U_0 = energia di legame; r_0 = distanza di legame.

$$U_{LJ} = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6}$$

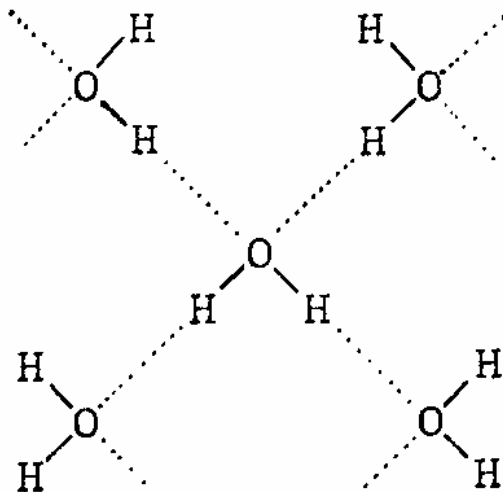
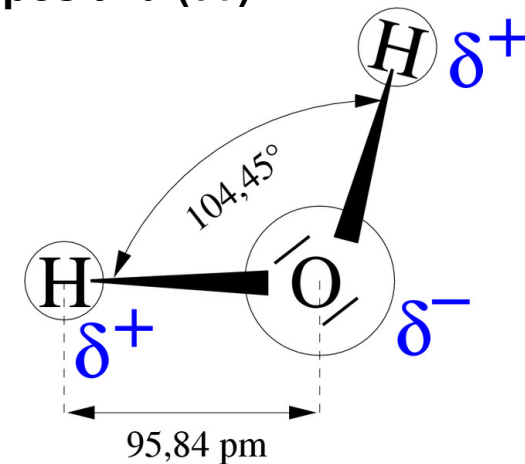
Potenziale di Lennard-Jones



Legame idrogeno

Il legame ad idrogeno (Legame H) è un' **interazione intermolecolare** di tipo elettrostatico che si instaura tra un atomo di idrogeno (H), da cui il nome, ed un atomo molto più elettronegativo come N, O e F. Nel dipolo l' atomo di idrogeno è coinvolto in un legame covalente con elementi molto elettronegativi come azoto, ossigeno, o fluoro, i quali attraggono a sé gli elettroni di valenza, acquisendo una parziale carica negativa (δ^-) lasciando l'idrogeno con una parziale carica positiva (δ^+).

Il legame idrogeno si forma quando la relativamente forte carica positiva dell'idrogeno viene in contatto con un doppietto elettronico di un gruppo funzionale di un'altra molecola, definito accettore. Il gruppo dove è legato l'atomo H in maniera covalente viene detto donatore.

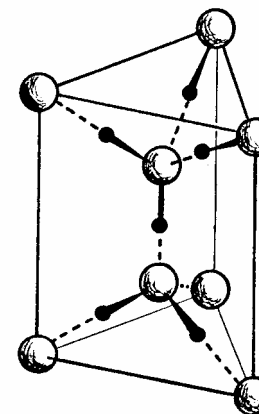
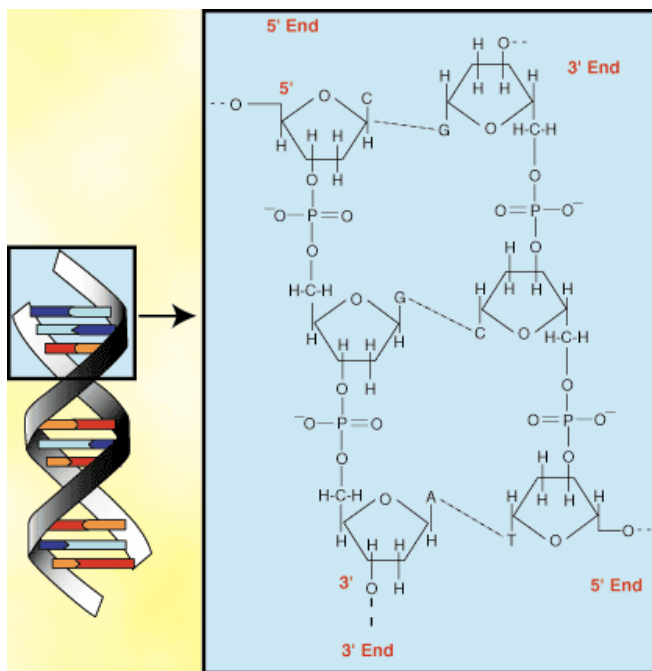


La forza del legame idrogeno (che è una forza intermolecolare) è nettamente inferiore al legame ionico ed al legame covalente, ma è superiore alla forza di Van der Waals.

Legame idrogeno

Presente nell'acqua sia allo stato liquido che allo stato solido, è responsabile della sua temperatura di ebollizione, relativamente alta se paragonata per esempio all' H_2S , che è meno polare (se non esistessero i legami idrogeno, l'acqua bollirebbe a -100°C !). Una caratteristica peculiare del legame idrogeno è quella di mantenere le molecole interessate più distanti fra loro rispetto agli altri tipi di legame: è per questo che il ghiaccio è meno denso dell'acqua: 0.917 g/cm^3 . (nell'acqua, infatti, le molecole scorrono l'una sull'altra mentre il ghiaccio assume una struttura cristallina dovuta proprio ai legami idrogeno).

Presente nelle proteine e negli acidi nucleici. Ad esempio è il legame che si instaura tra i due filamenti della doppia elica de DNA.



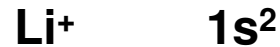
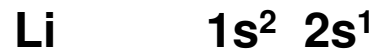
Ghiaccio I_h cristallo a simmetria esagonale con angoli di legame quasi tetraedrici.

B. Solidi Ionici

Nei composti binari il legame ionico si forma tra metalli e non metalli e si ha quando la differenza di elettronegatività (scala di [Pauling](#)) tra gli atomi coinvolti nel legame supera il valore convenzionale di 1.9; gli elettroni coinvolti nel legame risultano permanentemente legati all'atomo più elettronegativo, che quindi è diventato uno [ione](#) negativo; l'altro atomo, avendo perso un elettrone, è diventato uno [ione](#) positivo. In composti di questi tipo ([sali](#)) il legame non è direzionato tra due atomi distinti, ma è una forza di attrazione elettrostatica distribuita uniformemente nello spazio attorno ad ogni ione. Allo stato solido le coppie di ioni, in funzione delle dimensioni e della carica di ciascuno, si dispongono in [reticoli cristallini](#) regolari, in modo da minimizzare l'energia potenziale elettrostatica.

Le caratteristiche chimico fisiche dei solidi ionici sono:

- rigidità e durezza, ma facile sfaldabilità
- punti di fusione elevati
- cattiva conducibilità elettrica
- buona conducibilità allo stato fuso (o in soluzione)



L'interazione elettrostatica dei due ioni carichi $\pm q$ è: $U = \pm \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$

Per gli atomi primi vicini del cristallo devo tenere conto anche del termine repulsivo che si oppone alla sovrapposizione degli orbitali atomici completi, l'energia di legame della coppia i-j di ioni è:

$$U_{ij} = \lambda e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \pm \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

Per calcolare l'energia totale del cristallo considero il coefficiente p_{ij} tale che $r_{ij} = p_{ij} R$, con R = separazione tra primi vicini.

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 R} & \text{primi vicini} \\ \pm \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 p_{ij} R} \end{cases}$$

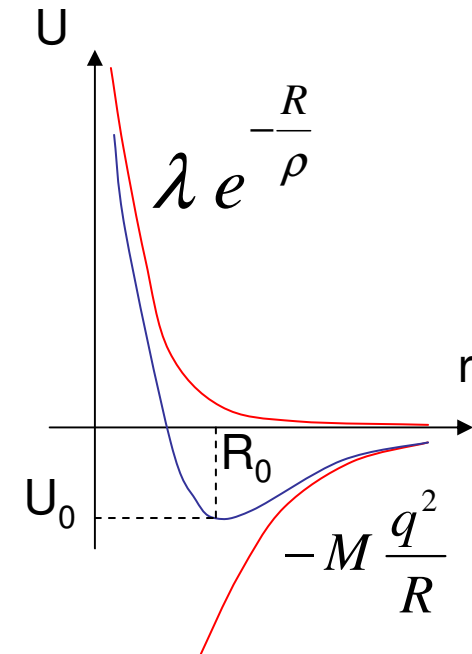
Si perviene all'espressione:

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

N = numero di molecole (2N ioni)

z = numero di primi vicini

M = costante di Madelung $\rightarrow \sum \pm \frac{1}{p_{ij}}$



Per ottenere la condizione di energia minima (equilibrio): $\frac{dU_{tot}}{dR} = 0$

Otteniamo l'equazione che determina la separazione all'equilibrio dei primi vicini, R_0 :

$$R_0^2 e^{-\frac{R_0}{\rho}} = \frac{\rho M q^2}{z \lambda}$$

	R_0 (Å)	ρ (Å)
LiF	2.014	0.291
NaCl	2.82	0.321

C. Solidi Covalenti

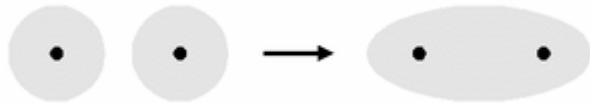
E' un solido ove gli atomi sono legati tra loro con legami covalenti. Tale legame si instaura quando tra gli atomi si ha bassa differenza di elettronegatività.

Orbitali molecolari

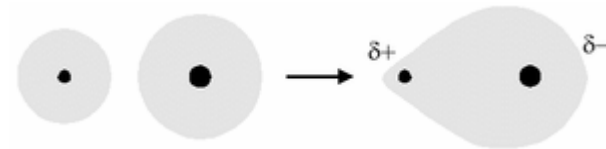
Approssimazione LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

L'orbitale molecolare è ottenuto per combinazione lineare di quelli atomici:

$$\varphi_{AB} = \varphi_A \pm k\varphi_B \quad K = \text{misura della polarità del legame}$$



Il legame è covalente puro solo se gli atomi hanno stessa elettronegatività (o tipicamente tra 0 e 0.4)



Il legame è covalente polare se EN è compresa tra 0.41 e 1.89). La densità elettronica è statisticamente spostata verso l'atomo più elettronegativo.

L'orbitale molecolare si forma se:

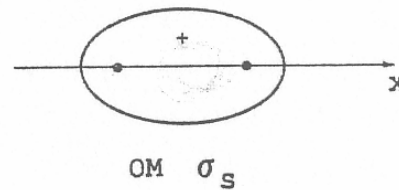
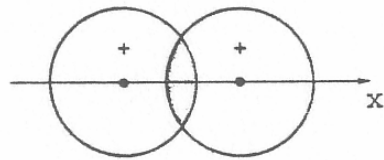
φ_A e φ_B hanno simmetria simile rispetto all'asse molecolare

φ_A e φ_B si sovrappongono

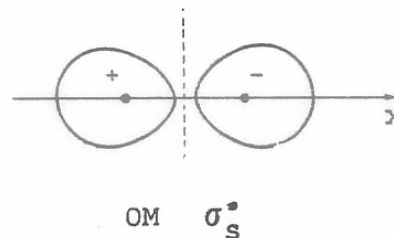
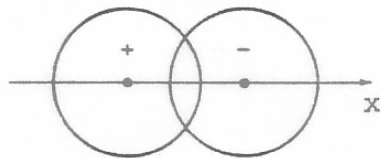
$\varphi = \varphi_A + k\varphi_B$ orbitale legante (bonding)

$\varphi^* = \varphi_A - k\varphi_B$ orbitale antilegante (antibonding)

Definiamo integrale di sovrapposizione: $S = \int \varphi_A \varphi_B dV$

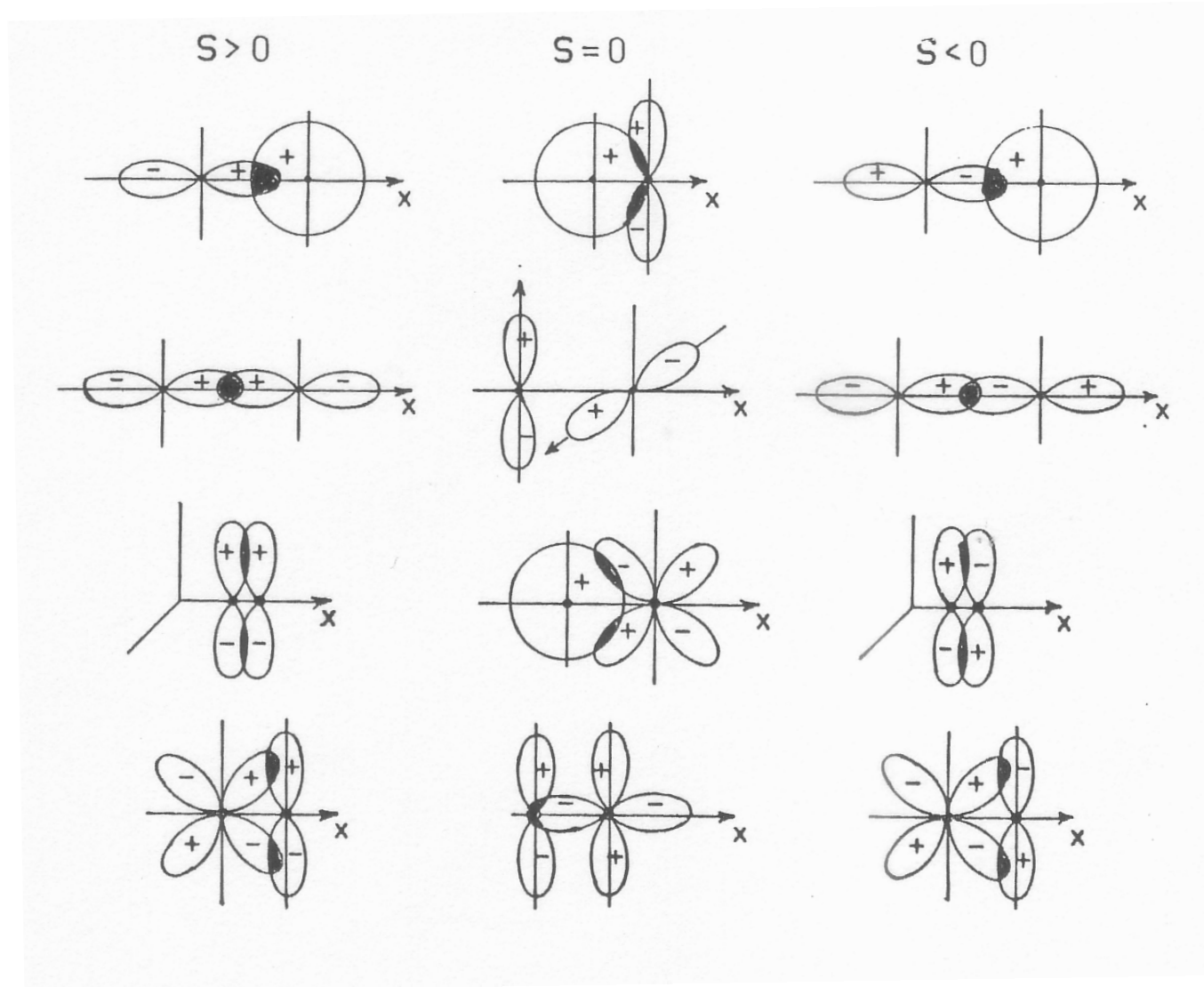


$$S > 0$$

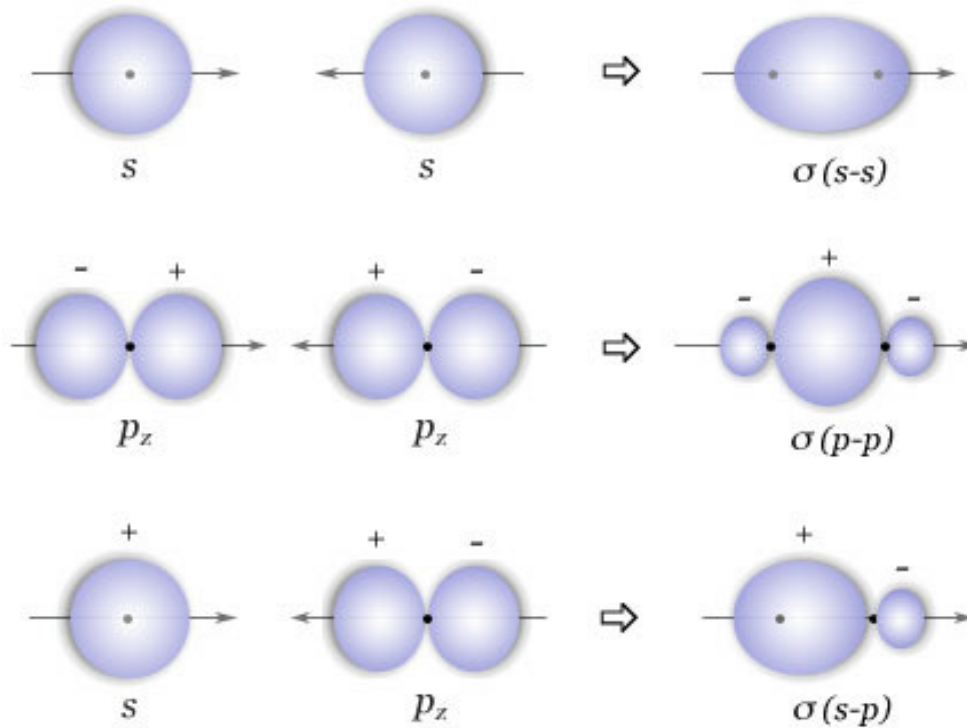


$$S < 0$$

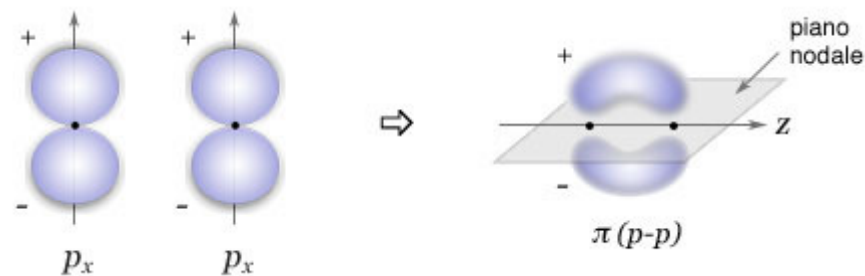
Esempi di integrali di sovrapposizione



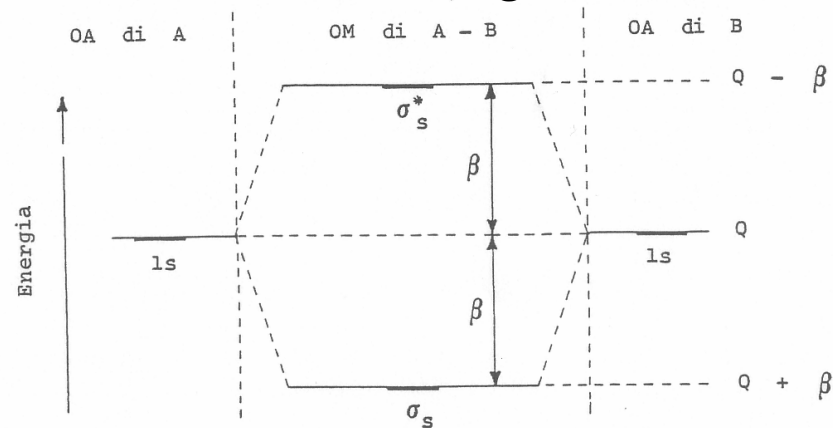
Orbitali tipo σ



Orbitali tipo π

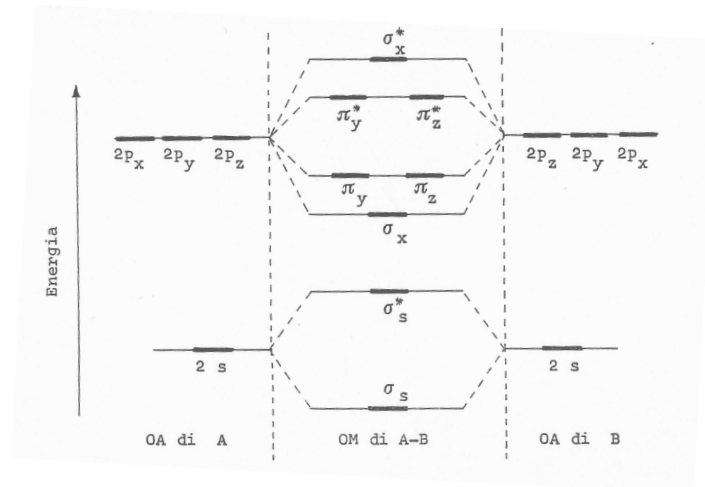


Energia dell'orbitale molecolare

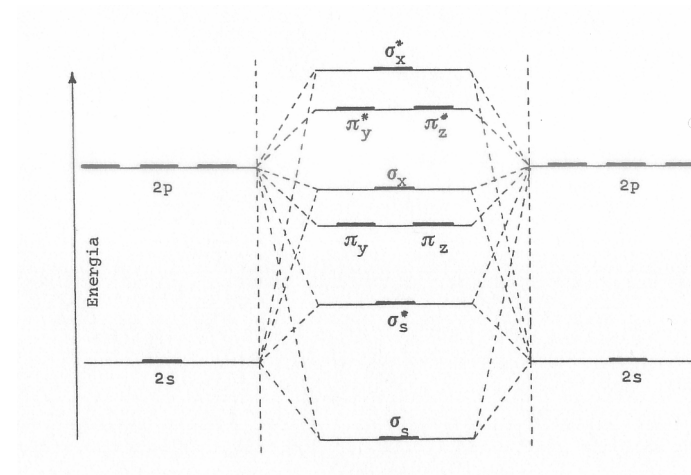


β = integrale di scambio o risonanza

Caso ideale 2s 2p



Caso reale 2s 2p



Con l'aumentare di n la differenza di energia e la combinazione lineare può coinvolgere orbitali diversi: $\varphi(s) = \varphi(2s_A) + \varphi(2s_B) + [(\varphi(2p_{xA}) + \varphi(2p_{xB}))]$ dove $a < 1$ quantifica il contributo dei p_x all'orbitale σ_s

Ibridizzazione = Combinazione lineare di orbitali atomici con numeri quantici diversi dello stesso atomo

Esempio: Carbonio $1s^2 2s^2 2p^2$

Poiché ha shell s complete il carbonio dovrebbe formare solo due legami a $\pi/2$ tra di loro. Invece esso può presentare tetravalenza.

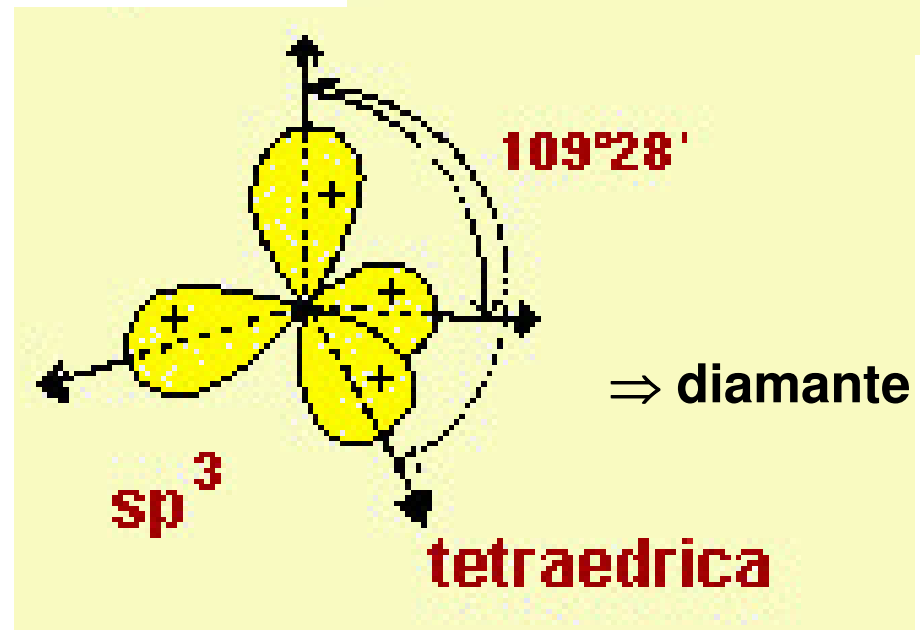
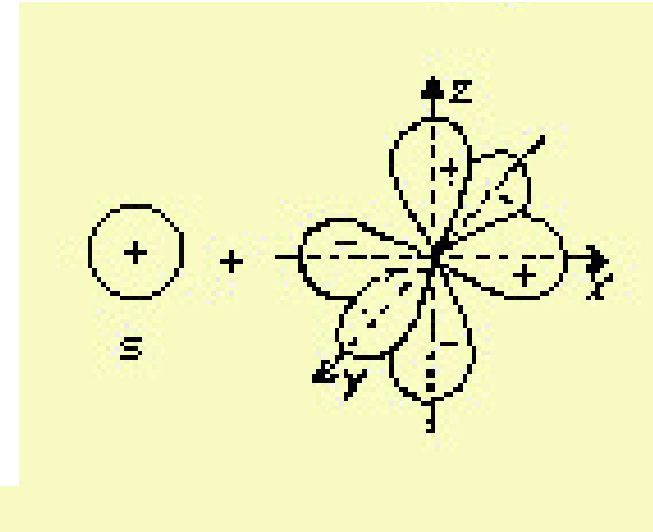
sp^3

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z)$$



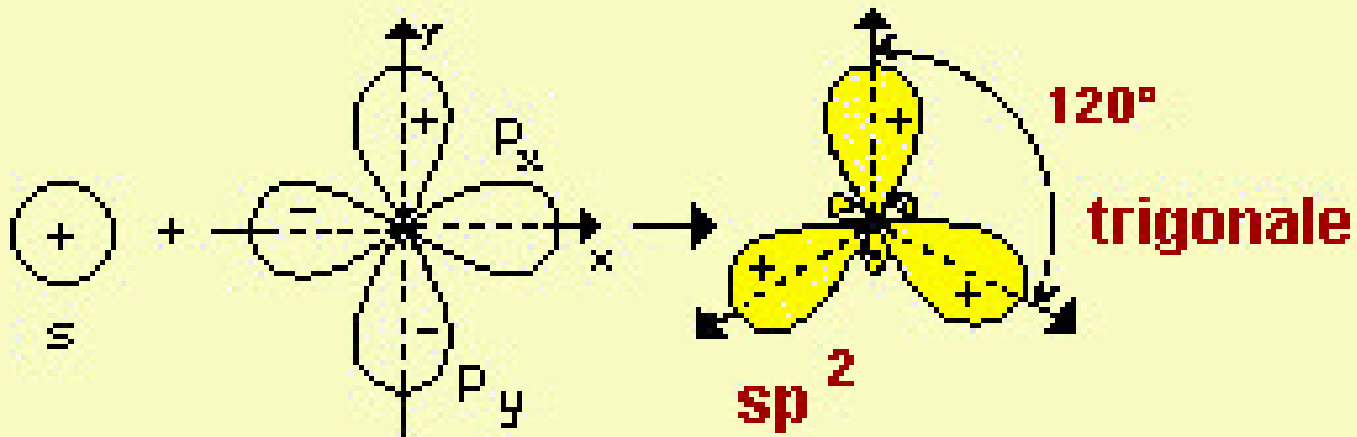
sp²

$$\varphi_1 = 1/\sqrt{3} (s + \sqrt{2} p_x)$$

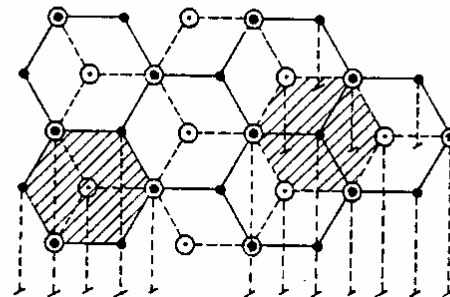
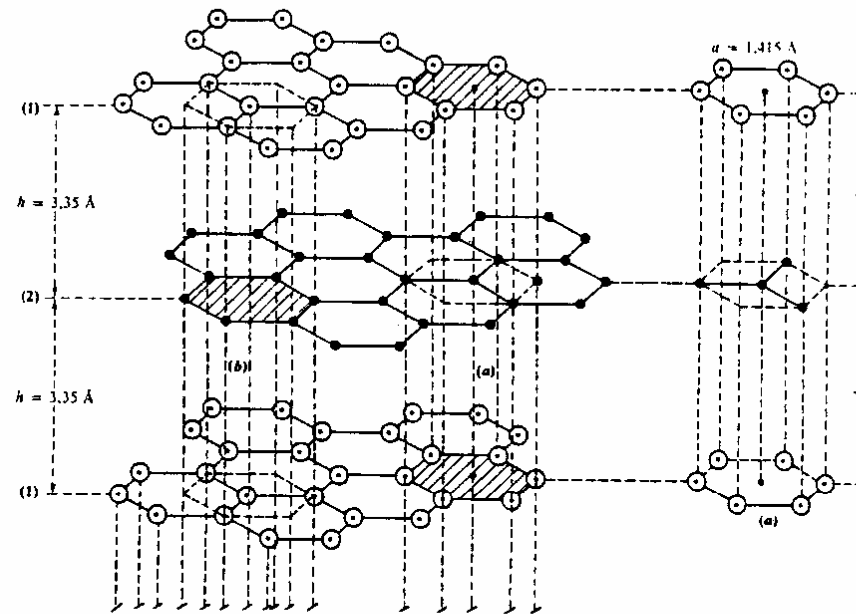
$$\varphi_2 = 1/\sqrt{3} s - 1/\sqrt{6} p_x + 1/\sqrt{6} p_y$$

$$\varphi_3 = 1/\sqrt{3} s - 1/\sqrt{6} p_x - 1/\sqrt{6} p_y$$

$$\varphi_4 = p_z$$



Grafite



○ Atomi dello strato (1)

● Atomi dello strato (2)

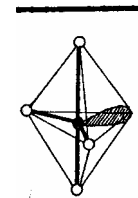
Proiezione dello strato,
(2) sullo strato (1)

strati a maglie esagonali di lato 1.45\AA si impaccano parallelamente slittati lungo la diagonale dell'esagono. La distanza degli strati è 3.35\AA .

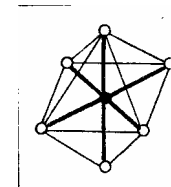
Ibridizzazioni s p d

Ibridizzazione quadrato planare ovvero tetragonale.
 dsp^2 Combinazione di orbitali $d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y . Si ottengono quattro orbitali ibridi diretti lungo le direzioni X e Y.

Ibridizzazione bipiramidale trigonale.
 dsp^3 Combinazione di orbitali d_z^2 , s, p_x , p_y , p_z . Si ottengono orbitali ibridi diretti verso i vertici di una bipiramide a base triangolare.



Ibridizzazione ottaedrica. Combinazione di orbitali d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y , p_z . Si ottengono 6 orbitali ibridi diretti verso i vertici di un ottaedro.



d^4sp Si ottengono 6 orbitali ibridi diretti verso i vertici di un prisma triangolare.

D. Solidi Metallici

I solidi formati dagli elementi metallici hanno proprietà decisamente diverse da quelle degli altri solidi. Fra tutte spiccano:

- elevata conducibilità elettrica e termica**
- effetto fotoelettrico**
- malleabilità e duttilità**
- elevato numero di coordinazione**

Queste caratteristiche si giustificano ammettendo che nel metallo alcuni elettroni siano liberi di muoversi e che il solido sia organizzato in strati capaci di slittare con relativa facilità l'uno sull'altro. I solidi metallici possono essere visti come costituiti da un insieme ordinato di cationi, immersi in "un mare" di elettroni, suddivisi in bande di energia permessa. Discuteremo tale modellizzazione nelle prossime lezioni.

Nel reticolo cristallino metallico, gli atomi tendono a impacchettarsi nel modo più compatto possibile, secondo tre tipi di celle elementari: bcc (Li, Na, K), fcc (Cu, Ag, Au) e hcp, con numeri di coordinazione 8 e 12.

Esercizi

Si determini l'energia di dissociazione di una molecola di LiF, considerando che: l'energia di prima ionizzazione del litio è 5.39eV, l'affinità elettronica del fluoro è 3.45eV, la distanza di legame tra gli atomi nella molecola è $R_0 = 1.56\text{\AA}$.

Soluzione: perché avvenga la dissociazione della molecola devo: (a) aumentare la distanza tra gli atomi fino a che questi si possono considerare isolati: questo processo richiede di fornire un'energia uguale e opposta a quella di attrazione Coulombiana: $U_C = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R_0} = -9.22\text{eV}$; (b) togliere un elettrone dall'atomo di fluoro per neutralizzarlo: l'energia di questo processo è pari all'affinità elettronica del fluoro; (c) aggiungere un elettrone all'atomo di litio per neutralizzarlo: l'energia di questo processo è uguale ed opposta al suo potenziale di prima ionizzazione. Otteniamo: $U = -U_C + U_F - U_I = 7.28\text{eV}$.

1. Valutare il momento di dipolo della molecola di KCl, considerando che la distanza interatomica è $R_0 = 2.79\text{\AA}$.

Soluzione: Se assumiamo che la separazione della carica, pari ad un elettrone, sia quella atomica, otteniamo: $p = eR_0 = 4.46 \times 10^{-29}\text{ Cm}$. Poiché l'effettivo momento di dipolo della carica è $2.64 \times 10^{-29}\text{ Cm}$, la distanza tra i baricentri della carica positiva e negativa è in realtà minore della separazione interatomica. Notiamo infine che i momenti di dipolo vengono spesso espressi in unità Debye (D), con: $1\text{ D} = 3.335 \times 10^{-30}\text{ Cm}$, quindi il valore da noi ottenuto è $p = 13.4\text{ D}$.

. Se l'affinità elettronica del cloro è 3.71eV, l'energia di ionizzazione del sodio è 5.14eV, l'energia di coesione della molecola NaCl rispetto all'energia degli ioni Na⁺ e Cl⁻ tenuti separati è 7.9eV qual è l'energia di ogni unità molecolare in un cristallo di cloruro di sodio?

Soluzione. L'affinità elettronica rappresenta l'energia che si libera nel processo di cattura di un elettrone da parte di un atomo Cl :



L'energia di ionizzazione U_i rappresenta l'energia che bisogna fornire per estrarre un elettrone dall'atomo di Na:



L'energia di coesione è l'energia U_c che si libera per formare la molecola NaCl a partire dagli ioni separati Na⁺ e Cl⁻:



L'energia per ogni unità molecolare del cristallo è quindi $U = U_c - U_i + \chi = 6.5\text{eV}$.

. Un cristallo di KCl è caratterizzato da un'energia di coesione pari a:
 $U(R) = \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{B}{R}$ con $\lambda = 2.10^4$ eV, $\rho = 0.30 \times 10^{-8}$ cm; $B = 25.2 \times 10^{-8}$ cm. fare uno schizzo dell'andamento di tale potenziale in funzione di R e determinare la posizione di equilibrio R_0 .

$$\frac{dU}{dR} = -\frac{\lambda}{\rho} e^{-\frac{R_0}{\rho}} + \frac{B}{R_0^2} = 0 \rightarrow$$

$$e^{-\frac{R_0}{\rho}} = \frac{\rho B}{\lambda R_0^2} \rightarrow$$

$$\rightarrow R_0 = \rho \ln \left[\frac{\lambda R_0^2}{\rho B} \right].$$

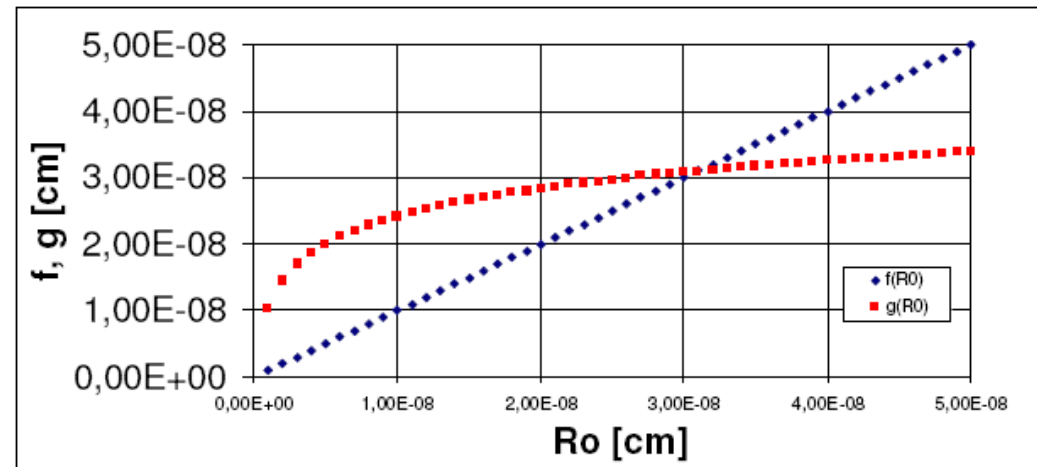


Fig. 4 Determinazione di R_0 per la molecola di un cristallo KCl.

Poiché R_0 si trova in entrambi i membri, posso per esempio stimare R_0 considerando l'intersezione delle funzioni $f(R_0) = R_0$ e $g(R_0) = \rho \ln \left[\frac{\lambda R_0^2}{\rho B} \right]$. Il metodo numerico mostrato in figura 4, il risultato è $R_0 \sim 3\text{\AA}$.