

# Cristallografia con laboratorio

Docente (Ernesto Mesto, [ernesto.mesto@uniba.it](mailto:ernesto.mesto@uniba.it), ricevimento: lunedì ore 16-18, presso il Dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali, stanza n. 16, III piano):

a.a. 2015-2016, 2° semestre:

CFU (5A + 1L + 1E):

## Obiettivi del Corso

La cristallografia è una scienza interdisciplinare che copre un'ampia area di studio, che va dalla biologia alle scienze della terra, dalla matematica alle scienze dei materiali. Il suo ruolo nel panorama scientifico internazionale sta crescendo per via del contributo che essa può dare a diversi settori quali per esempio strutture biologiche, proprietà dei materiali, superconduttori e transizioni di fase. Essa risulta fondamentale per la caratterizzazione alla scala atomica dei materiali cristallini. Lo scopo del corso è quello di fornire le conoscenze teorico pratiche per condurre criticamente e con successo una determinazione strutturale su un cristallo singolo tramite un'analisi di diffrazione X.

## Programma

### La cristallografia nella scienza dei materiali

Introduzione al corso. Esempi dei contributi che la cristallografia può dare in diversi ambiti scientifici quali: la scienza dei materiali, la mineralogia, la chimica, le scienze della terra, la fisica dello stato solido, i beni culturali e gli studi planetari. Cenni sulla correlazione tra la struttura cristallina e le proprietà del materiale. Cenni storici sulla nascita e lo sviluppo della cristallografia: da Teofrasto a Bragg.

### Stato cristallino e simmetria

Definizione di cristallo e di periodicità traslazionale. Reticolo cristallino e cella elementare. Vettore di reticolo cristallino. Descrizione matematica di un cristallo. Operatori di simmetria operanti nello stato cristallino. Assi di rotazione, di inversione, di rototraslazione e di rotoriflessione. Piani di simmetria e slittopiani. Classi di simmetria. Sistemi cristallini. Celle di Bravais. Direzioni e piani cristallografici. Indici di Miller. Gruppo spaziale: notazione di Herman-Mauguin. Derivazione dal simbolo del gruppo spaziale del: diagramma del gruppo, delle posizioni equivalenti per simmetria, delle posizioni degli elementi di simmetria, delle posizioni speciali e dell'unità asimmetrica. Tavole internazionali di cristallografia.

### Diffrazione dei raggi X nei cristalli

Onde elettromagnetiche piane e sferiche. I raggi X. Dualismo onda-particella. Diffusione alla Thompson e alla Compton. Analogia tra la diffrazione dei raggi X e quella della luce visibile. Diffusione da due diffusori puntuali e da un filare di N diffusori equispaziati. Legge di Laue e di Bragg. Reticolo reciproco. Proprietà di un vettore di reticolo reciproco. Relazione tra spazio diretto e reciproco. Matrice metrica. Sfera di Ewald e sfera limite. Intensità di un effetto di diffrazione. Interferenza tra onde diffuse. Diffusione di un singolo elettrone atomico. Diffusione di un atomo: fattore di diffusione atomico e sue dipendenze da  $Z$ ,  $\theta$  e  $T$ . Fattore termico. Fattore di struttura e sua relazione con la densità elettronica della cella elementare. Legge di Friedel e classe di Laue. Effetto degli operatori di simmetria nello spazio reciproco: riflessi a fase ristretta ed estinti sistematicamente.

### Il problema della fase

Relazione tra fattore di struttura e densità elettronica. Descrizione della densità elettronica attraverso

una serie di Fourier. Sintesi di Fourier. Origine del problema della fase. Messa in scala dei riflessi col diagramma di Wilson. Soluzione del problema della fase. Sintesi Patterson e metodo dell'atomo pesante. Sezioni di Harker. Metodi diretti: relazioni  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_2$ . Invarianti di struttura e seminvarianti di struttura. Metodo della carica fluttuante.

### **Il raffinamento strutturale**

Metodo dei minimi quadrati lineari: matrice delle equazioni normali, vettore delle incognite e vettore degli osservabili. Matrice di covarianza. Risoluzione del problema dei minimi quadrati non-lineari attraverso l'approssimazione in serie di Taylor e la minimizzazione per piccoli aggiustamenti degli shift dei parametri raffinati. Parametri raffinabili in raffinamento strutturale. Constraints e restraints. Figure di merito del raffinamento.

### **Tecniche sperimentali di diffrazione dei raggi X**

Teoria cinematica e dinamica. Intensità misurata di un effetto di diffrazione e sua dipendenza dal fattore: di struttura, di Lorentz, di polarizzazione, di assorbimento e decadimento. Diffrattometri automatici. Goniometro a tre e a quattro cerchi, con geometria euleriana o kappa. Sorgenti di raggi X: tubo a raggi x e luce di sincrotrone. Spettro di emissione di un tubo a raggi X: radiazione continua e caratteristica. Monocromatizzazione e collimazione di un fascio X. Detector: puntuali e areali. Fasi di un esperimento di diffrazione X: selezione, montaggio e allineamento del cristallo singolo. Valutazione del comportamento in diffrazione del cristallo. Determinazione della cella elementare. Raccolta delle intensità diffratte. Riduzione dati: integrazione, affinamento dei parametri di cella e correzione per l'assorbimento. Determinazione del gruppo spaziale.

### **Esperienze di Laboratorio**

Raccolta dati su un cristallo singolo. Determinazione della cella elementare. Riduzione dati. Determinazione del gruppo spaziale. Raffinamenti strutturali guidati su cristalli organici, inorganici, con gruppo spaziale ambiguo e con disordine strutturale.

## **Modalità di valutazione**

Esame con voto

## **Materiale didattico**

Lucidi delle lezioni

C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanese, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, G. Ferraris. Fundamentals of Crystallography, 3<sup>rd</sup> Edition, Oxford University Press, 2011;

V. K. Pecharsky and P.Z. Zavaliij. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer, New York, 2009 (Cap. da 1 a 3,)

C. Hammond. The basic of crystallography and diffraction, 3<sup>rd</sup> Edition, Oxford University Press, 2009

W. Massa. Crystal structure determination, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer, Berlin, 2004