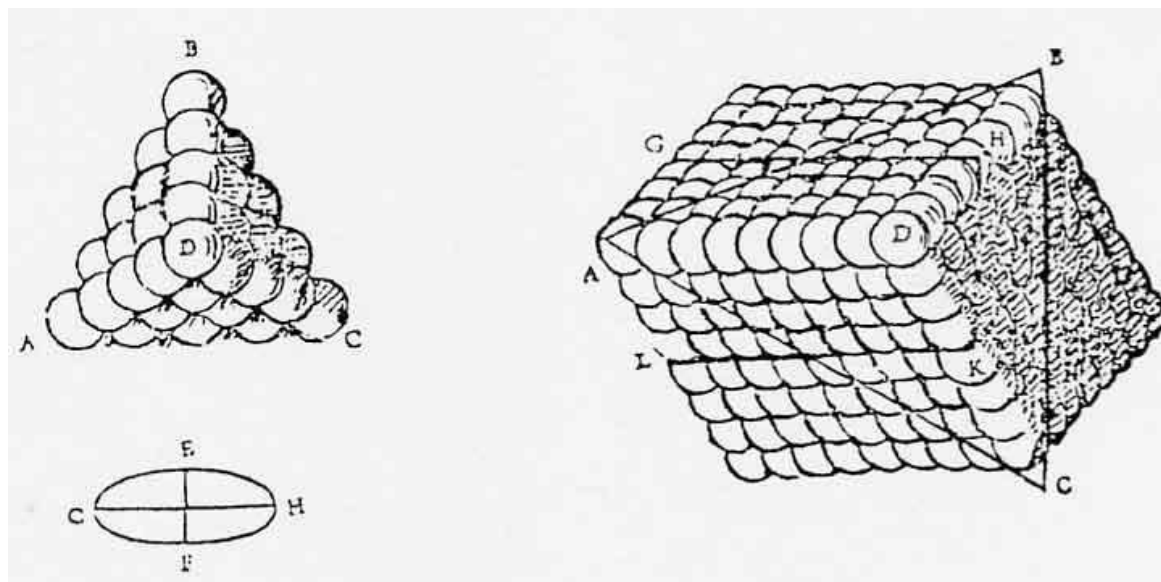


CRISTALLOGRAFIA FISICA

studia le proprietà fisiche dei solidi cristallini, e quindi anche dei minerali, e le loro relazioni con le proprietà strutturali e chimiche.

- a cura di Francesco Abbona -



Ipotesi di struttura della calcite dedotta dallo studio della simmetria delle proprietà fisiche (Christiaan Huygens, Trattato della luce, 1690).

Indice delle diapositive

Introduzione	3-4
Proprietà scalari e vettoriali	5-8
Cristalli ideali e cristalli reali	9-10
I difetti dei cristalli	11-17
Proprietà meccaniche	18-35
Proprietà termiche	36-39
Proprietà elettriche	40-49
Proprietà magnetiche	50-55
Proprietà ottiche	56-70

Introduzione

L'uomo si è sempre interessato sin dalle origini, per evidenti scopi applicativi, delle proprietà fisiche delle sostanze solide naturali, tra cui minerali e rocce, e dei manufatti.

Le conoscenze si sono accumulate con il passar del tempo e sono andate a costituire un sapere essenzialmente empirico, fondamentale e prezioso.

Su una padronanza tecnologica si usa distinguere le civiltà: età della pietra, età del bronzo, età del ferro, cui corrispondono la scoperta e l'uso di materiali con specifiche proprietà. Grande fu anche l'attrattiva per gemme e pietre preziose per il loro valore, giustificato da bellezza e rarità, e per il credito terapeutico di cui godevano.

L'interesse che potremmo definire scientifico per le proprietà fisiche comincia a manifestarsi nel Seicento, si sviluppa nel Settecento e diventa dominante nei secoli successivi. L'origine è spesso applicativa, per rispondere ad esigenze industriali o militari. Non si deve però dimenticare che è sempre esistita una genuina curiosità intellettuale rivolta allo studio dei fenomeni, agli aspetti teorici e alla scoperta di leggi e generalizzazioni.

Nell'Ottocento si realizza un grandissimo sviluppo delle scienze con la sistematizzazione in teorie delle vaste conoscenze scientifiche (ottica, meccanica, elasticità, elettricità, magnetismo, senza dimenticare la chimica). Nel primo Novecento si aggiungono le teorie rivoluzionarie dei quanta che aprono nuove prospettive di ricerca e applicative alla fisica e alla chimica e portano a rivedere o integrare le precedenti teorie.

Rimaneva però insoluto un grosso problema che era l'enigma e l'aspirazione di tutti gli scienziati: la struttura interna delle sostanze, cioè la disposizione spaziale degli atomi. Si disponeva di una enorme mole di informazioni chimiche e fisiche, ma non si conosceva la struttura cui riferirle, né si sapeva come arrivarci. C'era sì la teoria strutturale di Haüy che era stata la base della cristallografia reticolare, ma era una ipotesi essenzialmente geometrica.

La soluzione venne nel 1912 quando Laue dimostrò che i cristalli diffrangono i raggi X. Fu il punto di partenza della cristallografia strutturale che portò alla determinazione della struttura interna delle sostanze cristalline. La cristallografia fisica aveva finalmente una base strutturale con cui confrontare i risultati conseguiti e prevedere nuovi impensabili sviluppi. Una nuova era scientifica si apriva.

Nel seguito si accennerà in modo sintetico alle principali proprietà fisiche dello stato cristallino, rinviando a testi specializzati per approfondimenti e una compiuta rigorosa trattazione teorica – come ad es. testi universitari di cristallografia, fisica dello stato solido e anche mineralogia.

Proprietà scalari e vettoriali

Una distinzione va subito fatta circa le proprietà fisiche: alcune sono scalari, la maggior parte sono vettoriali.

Proprietà scalari

non dipendono dalla direzione e sono rappresentate da un numero.

Esempi: Densità

Calore specifico

Temperatura di fusione

Volume molare

Proprietà vettoriali

dipendono dalla direzione e sono rappresentate da un vettore, cioè da una direzione e da un numero (che ne dà l'intensità).

Nel caso dei solidi cristallini, strutturalmente anisotropi, tutte le proprietà fisiche (ad eccezione di quelle indicate tra le scalari) sono vettoriali. Tali sono

le proprietà meccaniche

le proprietà termiche

le proprietà elettriche

le proprietà magnetiche

le proprietà ottiche

Proprietà scalari

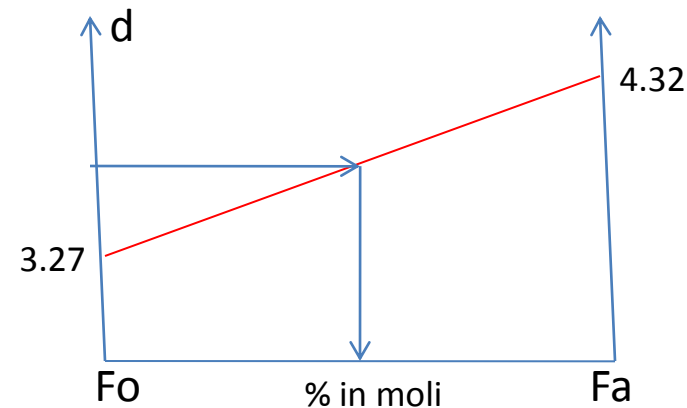
Densità

La densità di una sostanza può essere assoluta o relativa. La **densità assoluta**, $d = m/V$, è la massa dell'unità di volume e si esprime in kg/m^3 , mentre la **densità relativa** è il rapporto tra la massa di un certo volume della sostanza e la massa di un uguale volume di acqua distillata a 4°C , ed è espresso da un numero adimensionale. Essa dipende dalla composizione chimica e dalla struttura.

La densità (relativa) dei minerali varia da 0.5 (alcune resine) a 23 (iridio), ma per la maggior parte oscilla tra 2 e 3.7. In questo intervallo cadono quasi tutti i silicati, che sono i minerali più abbondanti, e anche gli altri minerali, ad eccezione di ossidi, solfuri e metalli che hanno densità superiore.

Nelle soluzioni solide la densità varia in funzione del peso atomico e della percentuale degli elementi vicarianti. Ad es., nelle olivine la densità passa da 3.27 per la forsterite (Fo , Mg_2SiO_4) a 4.32 per la fayalite (Fa , Fe_2SiO_4); peso atomico del Mg 24.3, del Fe 56.0.

La dipendenza della densità dalla composizione chimica è lineare, basta una misura della densità per ricavare la composizione di un'olivina, cioè la % di Fe e Mg.



Nei sistemi polimorfi, la densità aumenta con la compattezza della struttura.

Ad es. la grafite, che ha una struttura a strati, ha $d = 2.23$, mentre il diamante più compatto ha $d = 3.5$. Per SiO_2 si ha: tridimite 2.26, cristobalite 2.32, quarzo 2.65, coesite 3.01, stishovite 4.35(28). La coesite è una fase di alta pressione, la stishovite di altissima pressione e temperatura, in cui il silicio ha numero di coordinazione 6.

Metodi di misura

La densità si può determinare:

- Con il metodo della bilancia idrostatica di Mohr-Westphal: si misura la massa m_a della sostanza nell'aria e quindi la massa in acqua m_h . La sostanza riceve così una spinta verso l'alto pari al volume di acqua spostato. La densità è data dal rapporto $d = m_a / (m_a - m_h)$.
- Con il picnometro. Per la descrizione e le operazioni di misura si rimanda ai testi specializzati.
- Con il metodo dei liquidi pesanti. Una sostanza posta in un liquido della stessa densità sta in equilibrio indifferente: se ha densità inferiore, galleggia, se superiore affonda. Per densità inferiori a 4.32 si può usare il liquido di Clerici (formato e malonato di tallio) che è diluibile con acqua ($d=1$). Una miscela usata è costituita da bromoformio ($d=2.89$) e ioduro di metilene ($d=3.33$) solubili in acetone ($d=0.79$). Trovata la miscela in cui il frammento di sostanza rimane in equilibrio nella soluzione, si determina la densità della miscela con la bilancia idrostatica. Così si ricava la densità del solido.



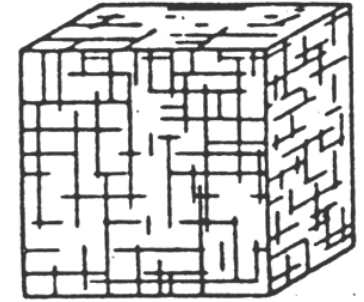
a)



b)

Proprietà vettoriali

Le proprietà fisiche vettoriali di un cristallo rispondono a regole di simmetria. Così, ad es., un cubo di NaCl si sfalda facilmente secondo la faccia (100), e per ragioni di simmetria, essendo NaCl della classe $m\bar{3}m$, anche secondo le facce (010) e (001) e le loro parallele, cioè secondo la forma {100}.



Tracce dei piani di sfaldatura di NaCl

Una distinzione va però fatta tra simmetria delle proprietà fisiche e simmetria cristallografica - rappresentata questa dal gruppo puntuale (o classe cristallina).

La relazione è espressa dal **principio di Neumann**:

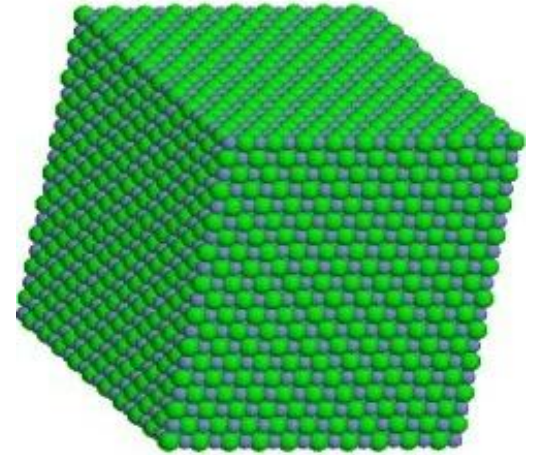
Ogni elemento di simmetria cristallografica deve essere elemento di simmetria anche per tutte le proprietà fisiche.

Ma non è valido il viceversa. Ad es., NaCl appartiene alla classe $m\bar{3}m$ (simmetria cristallografica). La velocità di propagazione della luce in un cristallo di NaCl viaggia con la stessa velocità in qualunque direzione, dunque ha una simmetria più alta, che si può rappresentare con una sfera o anche simbolicamente $\infty\infty\infty$ (cioè infiniti piani di riflessione e infiniti assi di rotazione). Questi elementi di simmetria fisica **non sono** elementi di simmetria cristallografico. La simmetria della sfera è invece compatibile con la simmetria cristallografica $m\bar{3}m$.

Cristalli ideali e cristalli reali

Un'altra distinzione necessaria riguarda la struttura dei cristalli.

Ci sono i cristalli **ideali**, la cui struttura è esattamente rappresentata dalla cella elementare che si ripete inalterata nelle tre direzioni dello spazio. Non c'è quindi nessun difetto nella struttura del cristallo. Tutte le considerazioni svolte in cristallografia si riferiscono a cristalli supposti ideali.



Modello di cristallo ideale

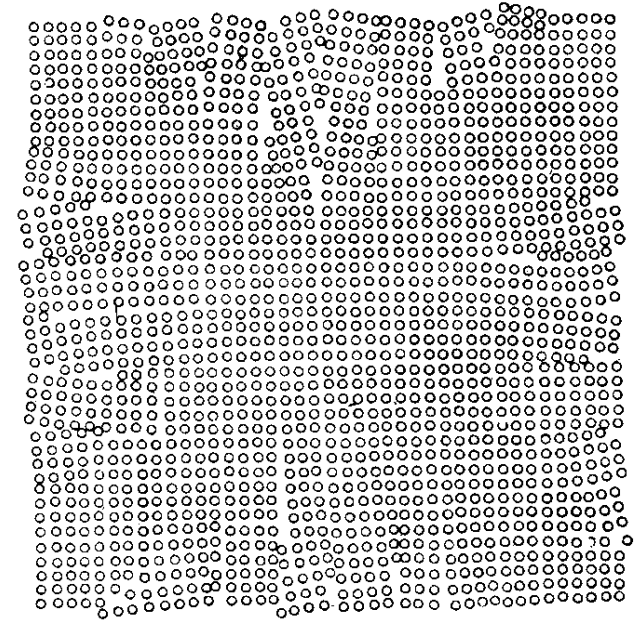
Ma di fatto la grande maggioranza dei cristalli sia naturali sia sintetici sono in realtà cristalli **reali**, contengono cioè difetti che ne interrompono la periodicità.

Il carattere reale dei cristalli è stato scoperto confrontando i risultati delle misure sperimentali di alcune proprietà con quelli che si calcolavano a partire dalla struttura supposta ideale. Si notava un profondo disaccordo, ben superiore agli errori sperimentali.

Es. lo sforzo di taglio teorico del ghiaccio è 10^9 Nm^{-2} , mentre nei ghiacciai esso si deforma già per valori di 10^4 Nm^{-2} – cioè centomila volte inferiori. Nel cloruro sodico, NaCl, lo sforzo di taglio calcolato ammonta a $6,9 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, mentre quello sperimentale è mille volte inferiore.

Conclusione: a seguito di queste ed altre discrepanze ci sono imperfezioni o difetti nella struttura. Questa rimane cristallina, come confermano i raggi X, ma periodicità e omogeneità non sono più rispettate in modo rigoroso.

Una immediata conseguenza è che la cella elementare ha solo più valore statistico.



Modello di piano reticolare
“difettoso” di un cristallo reale

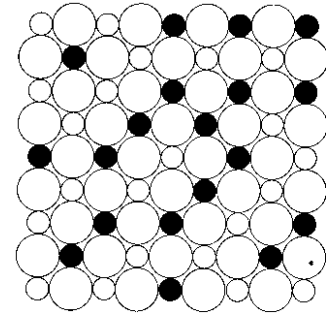
La conoscenza dei difetti cristallini è di fondamentale importanza per la cristallografia e le discipline collegate, come scienza dei materiali e metallurgia, perché i difetti condizionano in modo drammatico le proprietà fisiche e le possibilità di applicazione dei vari materiali.

Il problema è come evitare che si formino od ovviare alla loro presenza o comunque saperne sfruttare gli eventuali, insospettiti vantaggi. Le imperfezioni infatti possono migliorare certe proprietà dei materiali.

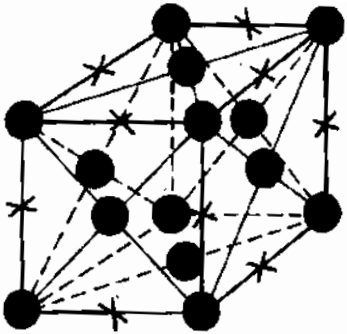
I difetti dei cristalli

Numerosi sono i tipi di difetti riscontrati nei cristalli reali.

I cristalli misti (o soluzioni solide) ne sono un esempio: la vicarianza è causa di difetti. Infatti nella soluzione solida (Na, K)Cl lo ione K^+ sostituisce Na^+ nella struttura di NaCl in modo casuale, ed è causa di disordine.



Struttura di (Na,K)Cl; K (cerchi neri)



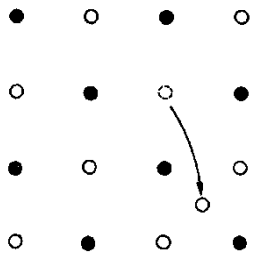
Disordinati sono i cristalli in cui si sono intrufolati atomi estranei che vanno ad occupare siti extrareticolari. È il caso dell'austenite, soluzione solida di carbonio nel ferro γ : gli atomi di C si possono sistemare nei siti ottaedrici vuoti (indicati con x) della cella cubica a facce centrate del ferro. Possibilità fortuita o provvidenziale che è alla base della produzione e delle proprietà degli acciai!

Ci sono altri **difetti reticolari o strutturali**, che sono distinti in:

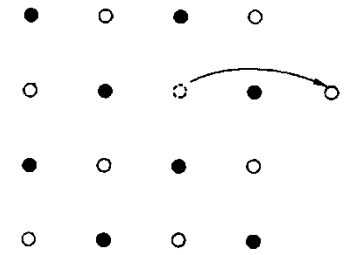
- Puntiformi – se il disturbo strutturale riguarda un sito del reticolo
- Lineari – se si concentra intorno a una linea o filare del reticolo
- Di superficie – se si estende a una superficie entro il cristallo
- Di volume – se occupa un volume entro il cristallo

Difetti puntiformi

Si possono formare per l'agitazione termica che causa la diffusione di atomi o ioni dal loro sito regolare o all'interno della struttura (difetti di Frenkel) o al di fuori (difetti di Schottky).



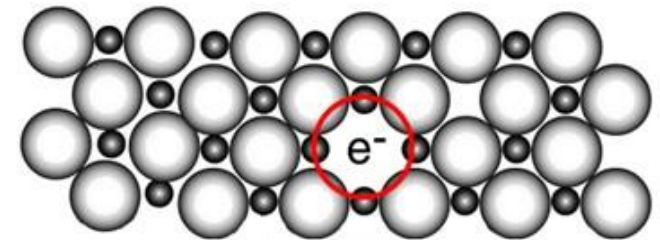
Difetto di Frenkel



Difetto di Schottky

Questi difetti influiscono sulla conducibilità elettrica e possono essere all'origine di colorazioni.

Infatti certi colori di cristalli trasparenti sono dovuti a elettroni intrappolati in un sito vacante, detto **centro di colore**. Questi elettroni assorbono determinate radiazioni della luce, impartendo così un colore al minerale. Eliminando il centro di colore, ad es. con il riscaldamento, il colore scompare.



In questi cristalli di fluorite il colore è dovuto a centri di colore.
Di per sé la fluorite è incolore.



Difetti lineari

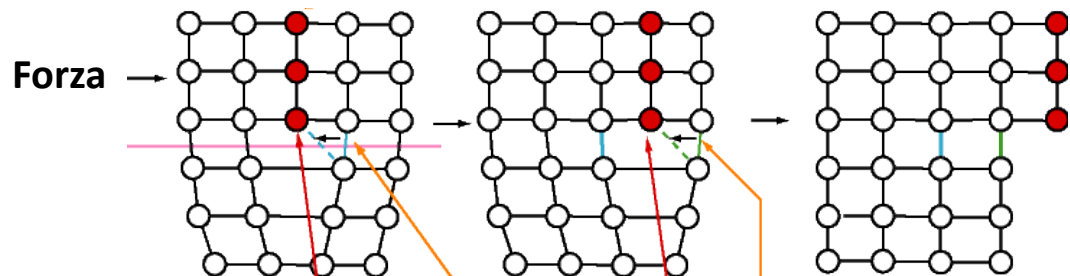
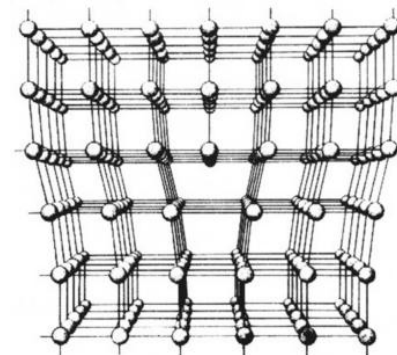
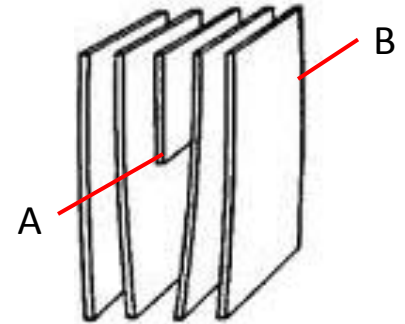
Sono quelli concentrati lungo una direzione nella struttura. Si indicano con il termine di dislocazioni perché la struttura cristallina appare dislocata, cioè spostata. Le dislocazioni possono essere a spigolo o a vite.

Dislocazione a spigolo:

si ha quando, per un difetto di crescita, compare un semipiano nella struttura. La linea AB, corrispondente allo spigolo del semipiano, è detta asse della dislocazione. Intorno a questa linea la zona è sottoposta a forte tensione, perché gli atomi non sono alla distanza di equilibrio.

Questi difetti, tra 10^{10} e 10^4 per m^2 , rivestono particolare importanza in metallurgia, perché basta una debole forza per mettere in movimento le dislocazioni e far scorrere una parte del cristallo rispetto all'altra in modo da ripristinare l'ordine cristallino.

La dislocazione emerge sulla superficie, formando bande di scorrimento simili a gradini o spigoli (v. anche diapo 21).



Dislocazione a vite:

si ha quando i piani reticolari sono disposti in modo elicoidale intorno a una linea, detta linea della dislocazione.

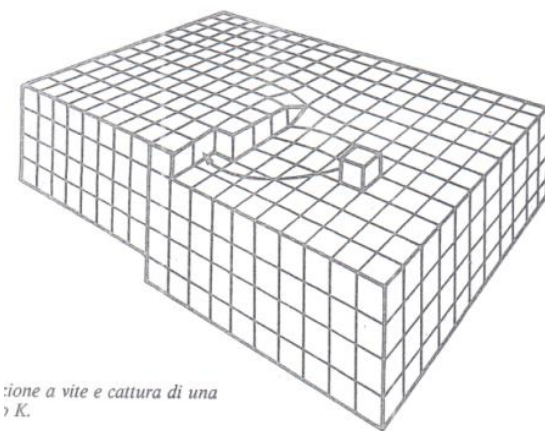
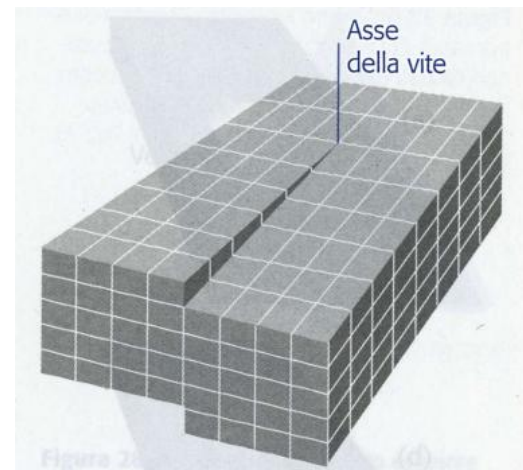
Si può immaginare di creare questa dislocazione sezionando un cristallo ideale a metà e facendo slittare le due parti in direzioni opposte di una quantità pari al periodo di identità. In tal modo si può passare in modo continuo da un piano a quello successivo girando intorno alla linea di dislocazione.

L'emergenza in superficie della linea di dislocazione genera un gradino, che è di estrema importanza per la crescita dei cristalli. Infatti è il luogo preferenziale di deposito degli atomi (e di attacco durante la dissoluzione). Il gradino si sposta poi avvolgendosi a spirale sulla faccia.

In basso, emergenza di una spirale di crescita sulla faccia (0001) di carborundum (SiC).

Anche in questo difetto la regione vicina alla linea di dislocazione è soggetta a tensione ed è molto reattiva.

Su questa reattività si basa un metodo chimico di riconoscimento e di conteggio delle dislocazioni.



Difetti di superficie o planari

si estendono su una superficie all'interno di un cristallo (difetti di impilamento e geminati), o anche tra cristallo e cristallo della stessa specie (bordi di grano).

Difetti di impilamento

Durante la crescita i piani reticolari non si succedono in modo regolare, o perché vengono a mancare o perché se ne sono inseriti altri.

Questi difetti sono tipici di cristalli con struttura a strati: metalli, minerali argillosi, cristalli molecolari, grafite, carburo di silicio.

Il politipismo trova qui la sua origine.

Qui di fianco una successione di strati di sfalerite (b), fase cubica di ZnS, cresciuti su strati di wurtzite (a), fase esagonale di ZnS. Alla interfaccia delle due fasi si manifesta il difetto strutturale.

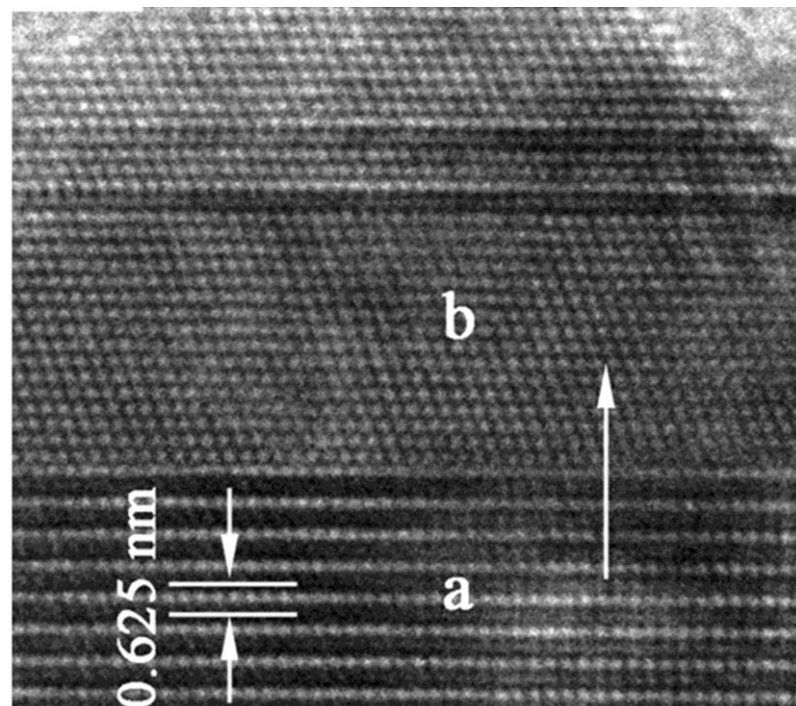


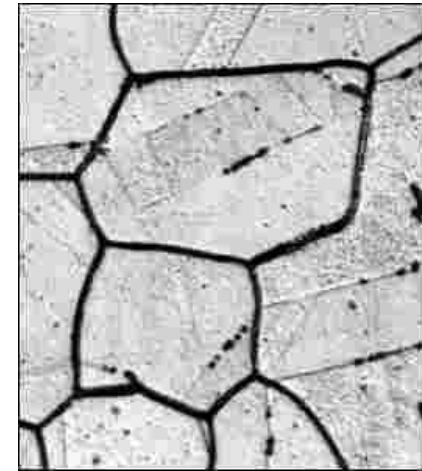
Foto presa al microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM)

Bordi di grano

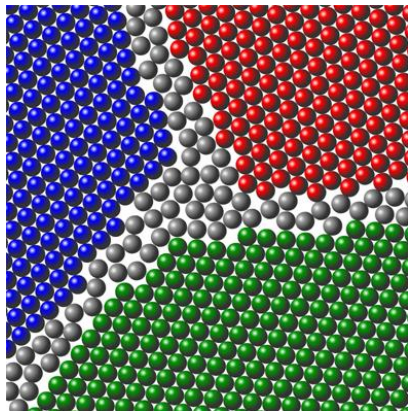
I materiali metallici raramente sono monocristalli, in genere sono costituiti da granuli cristallini in contatto reciproco. La superficie lungo cui sono a contatto è detta bordo di grano. In genere essa è curva, ma tende a diventare piana verso angoli di 120° perché a questa corrisponde una energia libera specifica minore.

Il bordo di grano è una zona di maggiore reattività perché vi si incontrano porzioni cristalline con diversa orientazione, quindi di più facile attacco chimico e sede di diffusione atomica.

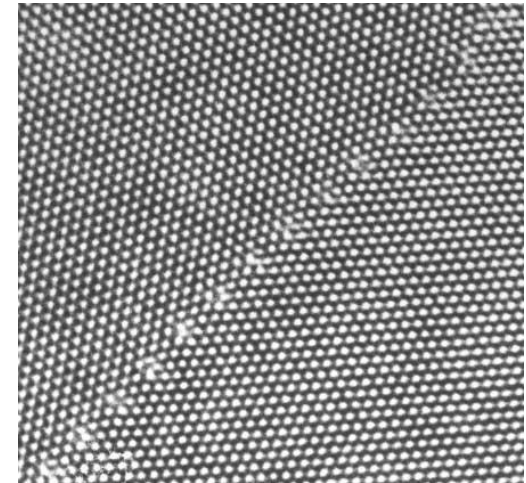
Sono di grande importanza perché condizionano le proprietà meccaniche.



Bordi di grano in un acciaio



Bordi di grano (con struttura disordinata) fra tre granuli cristallini della stessa specie



Bordo di grano tra due granuli cristallini di Al

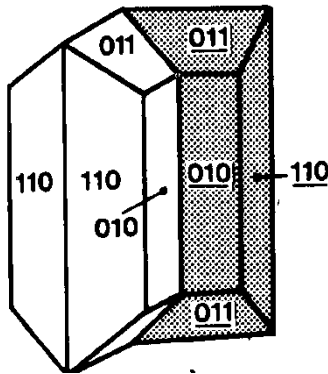
Superfici di geminazione

La superficie lungo cui sono a contatto i due individui di un geminato è una superficie di discontinuità strutturale. Il geminato si può formare durante la crescita o anche in seguito a deformazioni meccaniche.

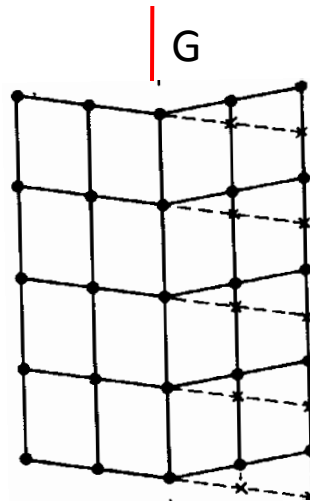
Qui sotto

a) un geminato di aragonite, CaCO_3 , costituito da due individui a contatto lungo una superficie che è anche piano di geminazione (cioè di simmetria del geminato) e di simbolo semplice $\{110\}$;

b) rapporto tra i reticoli dei due individui ; GG' piano di geminazione



a)



b)

Proprietà meccaniche

Sono le più importanti, anzi essenziali, da un punto di vista tecnologico-applicativo, perché sono in relazione alla resistenza di un materiale all'usura, alla trazione, alla compressione, alla torsione, all'abrasione, alla flessione.

Infatti, per quanto ottime possano essere le proprietà elettriche, magnetiche, ottiche, ecc., di un materiale, questo è inutilizzabile se le proprietà meccaniche non soddisfano i requisiti di resistenza sopra citati.

Quando si sottopone un corpo solido a una forza esterna, il corpo reagisce in modi diversi secondo la sua composizione e struttura, e secondo natura, intensità e direzione della forza applicata:

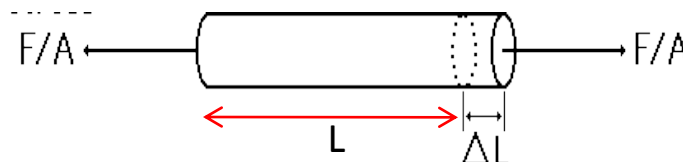
- a) Il cambiamento può essere temporaneo: al cessare dell'azione deformante, il corpo riprende forma e dimensioni iniziali – è il fenomeno dell'**elasticità**
- b) Può cambiare di dimensioni e/o forma in modo permanente – è il fenomeno della **plasticità**
- c) Il corpo si spacca secondo superfici irregolari – è il fenomeno della **rottura**
- d) Il corpo si rompe secondo superfici piane regolari e costanti – è il fenomeno della **sfaldatura**
- e) Se la forza esterna viene esercitata con una punta su una superficie piana, questa risulta rigata – è il fenomeno della **durezza**

Proprietà elastiche

Quando un corpo è sottoposto all'azione di una forza esterna, i legami interatomici tendono a opporsi all'azione deformante. Se al cessare di questa le forze interne sono in grado di ripristinare la posizione di equilibrio originale, il corpo si dice **elastico**.

Prendiamo il caso semplice di una molla cui sia applicata una forza F . La molla si allunghi di ΔL . Per piccoli valori di F , vale la legge stabilita da Robert Hooke fin dal 1675: $F = k \Delta L$ dove k è la costante elastica, cioè lo spostamento è direttamente proporzionale alla forza. Questa relazione vale in genere per oggetti allungati (cilindri, bacchette, ...).

Applichiamo a un cilindro di lunghezza L e di area basale A una forza di trazione F . Sia ΔL l'allungamento e $\Delta L/L = \varepsilon$ la deformazione relativa (*strain*). Sia $F/A = \sigma$ la tensione o sforzo (*stress*). In questo caso la legge di Hooke si scrive $\sigma = E \varepsilon$.



La costante E è il **modulo di Young**, ed esprime il rapporto tra sforzo e deformazione relativa:

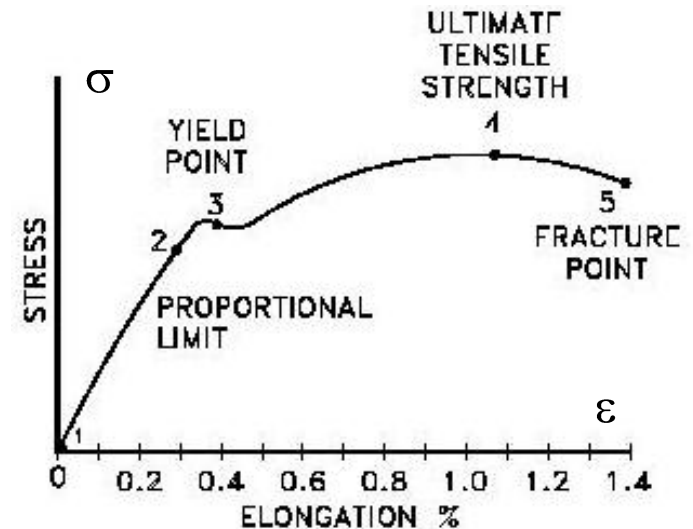
$$E = \sigma/\varepsilon, \quad \text{ossia} \quad E = \frac{\text{Stress}}{\text{Strain}} = \frac{F/A}{\Delta L/L}$$

E misura la rigidità di un materiale. Tanto maggiore è E , tanto maggiore è la sua resistenza alla deformazione uniassiale. Per la gomma vale $5\text{-}80 \times 10^6 \text{ N/m}^2$, mentre per l'acciaio $2.1 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ – cioè l'acciaio è centomila volte circa più resistente.

Se lo sforzo applicato (*stress*) supera il cosiddetto carico di snervamento (*yield point*), il materiale comincia a deformarsi plasticamente e rimane in parte modificato stabilmente.

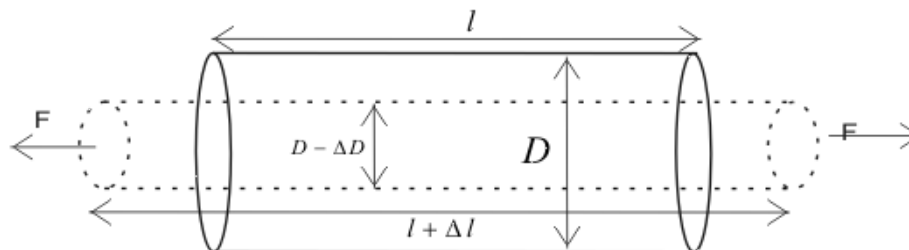
Superato il carico di rottura (*tensile strength*), inizia il processo che porterà alla frattura.

Questi processi sono rappresentati nel diagramma a fianco, in cui sulle ordinate è riportato lo sforzo σ e sulle ascisse la deformazione relativa ε .



Si vede che nel tratto 1-2 è rispettata la legge di Hooke, essendo lineare la dipendenza di ε da σ . Oltre, è persa la linearità, ma il materiale rimane elastico. Nel tratto 3-4 si manifesta la deformazione plastica: a piccoli incrementi di σ corrispondono forti allungamenti ε , e infine si arriva anche per valori decrescenti di σ alla frattura (tratto 4-5).

E' da tenere presente un altro fenomeno: quando il cilindro si allunga di $\varepsilon = \Delta l/l$ sotto lo sforzo σ (v. figura), esso subisce contemporaneamente una contrazione $\delta = \Delta D/D$ in senso perpendicolare (dove D è il diametro del cilindro prima dello sforzo).



Si definisce **coefficiente di Poisson**, ν , il rapporto tra contrazione laterale e allungamento longitudinale:

$$\nu = - \delta/\varepsilon$$

Il segno $-$ è in relazione al fatto che quando ε è positivo, δ è negativo (e viceversa per la compressione), per cui ν è dato da un numero positivo.

Per la maggior parte dei materiali ν oscilla tra 0.0 e 0.5 (ammettendo che non ci sia variazione di volume). In genere i materiali più teneri hanno valori di ν più alti di quelli duri: per la gomma vale circa 0.5, per gli acciai 0.3 (entro i limiti di elasticità). Il sughero ha $\nu \approx 0$, cioè quando è compresso, non si espande lateralmente.

Se si passa a considerare i corpi solidi tridimensionali e soprattutto di quelli cristallini, la elasticità si rivela un fenomeno complesso, perché il comportamento elastico dipende dalla direzione degli sforzi e delle deformazioni. Nei cristalli, dove la disposizione degli atomi varia con la direzione, cambiano le risposte della struttura in funzione degli sforzi che possono venire da diverse direzioni. Lo studio rigoroso mette in evidenza che entrano in ballo, nel caso più generale, cioè di bassa simmetria, 21 costanti elastiche dei cristalli. La trattazione richiede l'introduzione dei tensori, il che va al di là degli scopi del presente lavoro.

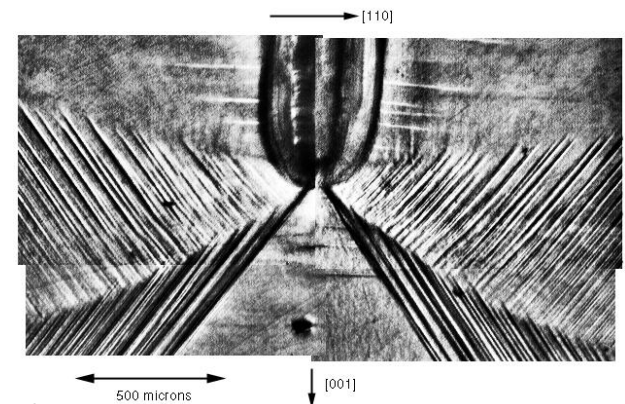
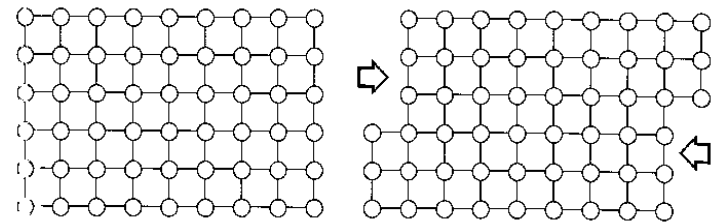
Proprietà plastiche

La deformazione plastica di un cristallo avviene attraverso il movimento relativo dei suoi atomi causato da uno sforzo esterno. Cessato questo, gli atomi non riacquistano la posizione originale, ma ne acquisiscono una nuova, permanente. Il corpo risulta più o meno deformato.

Tutte le sostanze cristalline manifestano un certo grado di plasticità: alto nei metalli duttili, come Cu, Ag, Au, nell'acciaio, nelle resine termoplastiche; basso nella ghisa; molto basso nella gomma, nelle ceramiche. Un materiale molto plastico è la gomma da masticare, che si può allungare dozzine di volte la sua lunghezza originale. Il carattere plastico si rivela in due fenomeni: la formazione di bande di scorrimento e la geminazione.

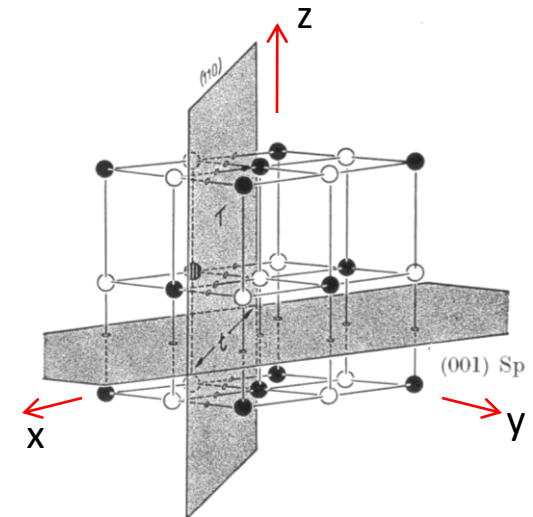
Bande di scorrimento – traslazioni meccaniche

Sotto l'azione di una forza di taglio una parte del cristallo può subire una traslazione rispetto alla parte adiacente, formando un gradino (*slip*) sulla superficie. Questi gradini sono detti bande di scorrimento (*slip bands*) e sono visibili al microscopio. A fianco, le bande di scorrimento generate da una punta su un monocristallo di rame. Lo scorrimento avviene in genere su piani reticolari densi, caratterizzati da grande distanza d_{hkl} , lungo direzioni corrispondenti ai filari più densi. Piani e direzioni di scorrimento costituiscono il sistema di scorrimento.



Ad es. nei metalli con assetamento cubico compatto lo scorrimento avviene nei piani $[111]$, che sono i più densi, lungo la direzione $[1-10]$, corrispondente al filare più denso.

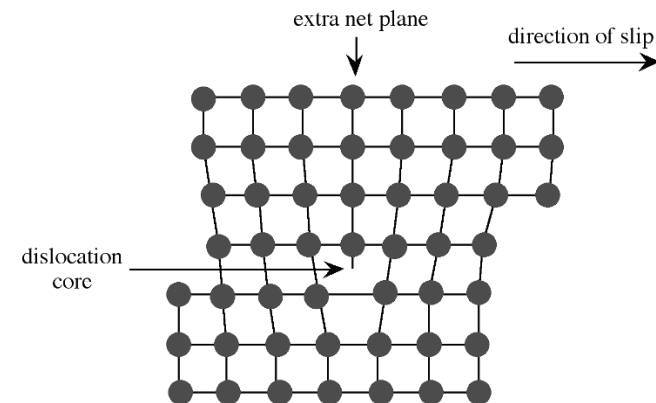
Un cristallo può presentare più sistemi di scorrimento. Ad es. NaCl ha come piani di scorrimento (001) , (110) , (111) , entro i quali lo scorrimento può avvenire solo lungo $[110]$. E' solo lungo questa direzione nei tre piani che gli ioni Na^+ e Cl^- rimangono affacciati dopo la dislocazione, il che mantiene intatta la continuità del reticolo. Qui di fianco la struttura di NaCl con indicati i piani di scorrimento (110) e (001) e la direzione t , cioè $[110]$.

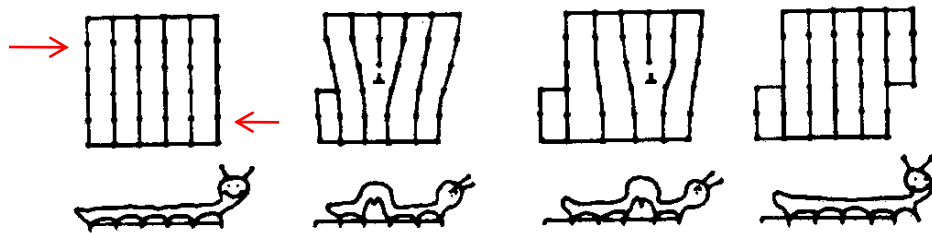


Il processo dello scorrimento è enormemente favorito dalle dislocazioni a spigolo, presenti in grande numero nei cristalli. Infatti la deformazione si propaga nel cristallo grazie alla migrazione della linea di dislocazione che giunte alla superficie lasciano ciascuna un gradino.

La forza per muovere una linea di dislocazione è di gran lunga inferiore a quella che occorrerebbe per lo spostamento simultaneo di un piano di atomi rispetto agli altri nel cristallo ideale.

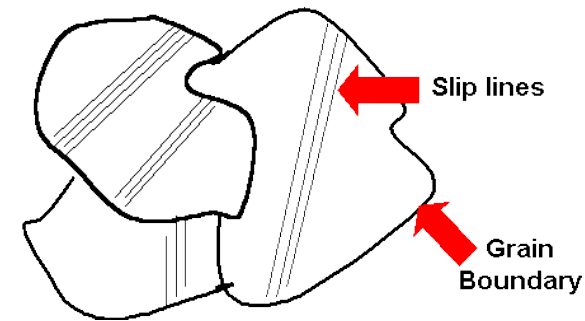
Nella diapositiva seguente è illustrato il processo.





da A. Baronnet, Mineralogia, Hoepli, p.121

La deformazione che avviene in materiale policristallino è del tutto diversa da quella dei monocristalli, perché questi sono anisotropi. Ad es. per un cristallo singolo di rame il modulo di Young va da 67 GPa per la direzione $[100]$ a 192 per $[111]$, mentre per il rame policristallino ha il valore medio di 111 GPa, cioè il modulo è lo stesso in qualunque direzione: il comportamento del materiale policristallino è isotropo.

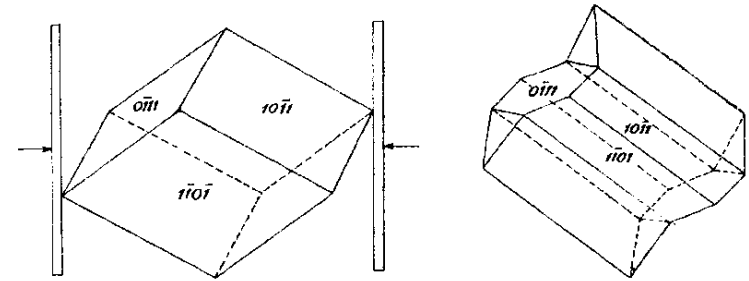


Lo studio e la conoscenza di questi processi sono molto importanti per la metallurgia e la scienza dei materiali, non solo, ma anche per le scienze della Terra, perché la deformazione dei singoli minerali come pure il movimento reciproco dei granuli sono responsabili delle traslazioni di materiale che avvengono su grande scala entro la crosta e il mantello. Anche il movimento dei ghiacciai è in relazione con la possibilità dello scorrimento del ghiaccio esagonale. La pressione degli strati di ghiaccio sovrastanti può infatti attivare lo scorrimento secondo il piano (0001) , e quindi assecondare il movimento, sia pure lento, dei ghiacciai.

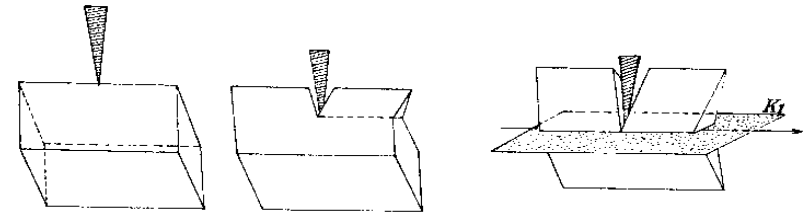
Geminazione meccanica

La deformazione meccanica di un cristallo può portare alla formazione di geminati, ed è una modalità di genesi dei geminati.

Comprimendo un romboedro di sfaldatura di calcite in una direzione diversa da quella della trigira, la pressione determina lo scorrimento di parti della struttura in modo tale che si forma un trigeminato secondo $\{01-12\}$ – che è piano di geminazione.

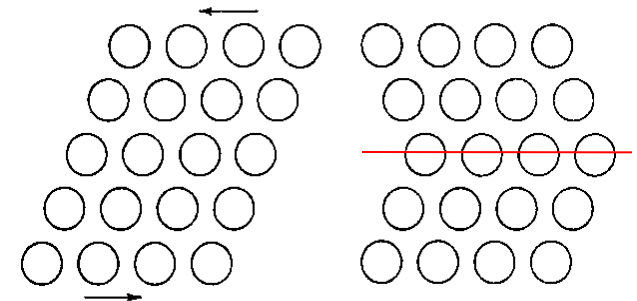


Si ottiene un geminato secondo la stessa legge facendo pressione con un lama di coltello sullo spigolo di un romboedro di calcite.



Da un punto di vista strutturale, la deformazione avviene per il movimento di piani di atomi gli uni sugli altri.

Qui a sinistra il cristallo originale cui viene applicata una forza di taglio. A destra la situazione dopo la deformazione: le due parti del cristallo sono legate da un piano di riflessione – che è il piano di geminazione.

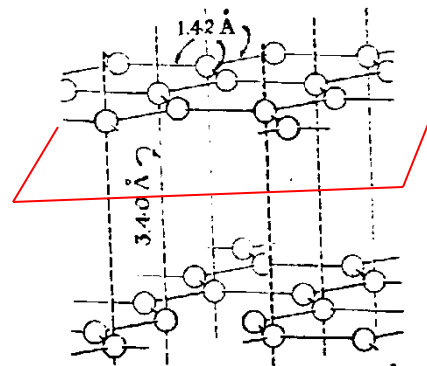


Il geminato è in genere facilmente riconoscibile per la presenza di angoli rientranti macroscopici.

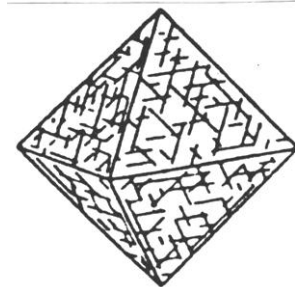
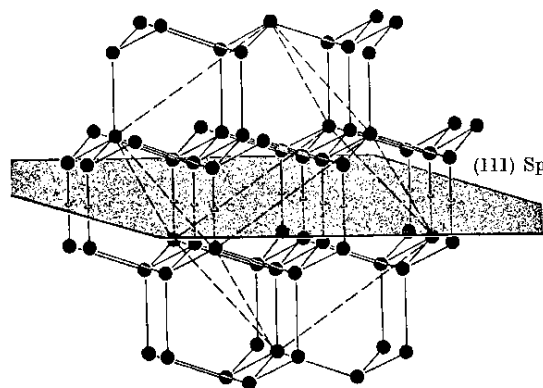
Sfaldatura

È una proprietà importante dei cristalli perché ha valore strutturale e diagnostico. Essa consiste nella rottura secondo superfici piane. Queste corrispondono in genere a piani reticolari di simbolo molto semplice, caratterizzati dalla maggior distanza interplanare. Difatti la separazione avviene là dove le forze di legame sono più deboli o di minore densità. La sfaldatura è governata dalla simmetria, ed è stata alla base della teoria strutturale di Haüy delle sostanze cristalline.

Prendiamo il caso della **grafite**, costituita da strati di atomi di C, distanti $1,42 \text{ \AA}$, tenuti insieme da forti legami covalenti. Tra strato e strato, distanti $3,40 \text{ \AA}$, si esercitano deboli forze di van der Waals. La sfaldatura, facilissima, avviene tra questi strati, paralleli al piano (0001). Questo tipo di sfaldatura è detto basale.



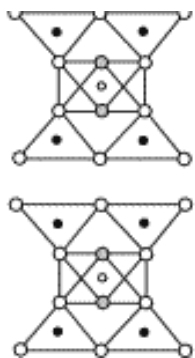
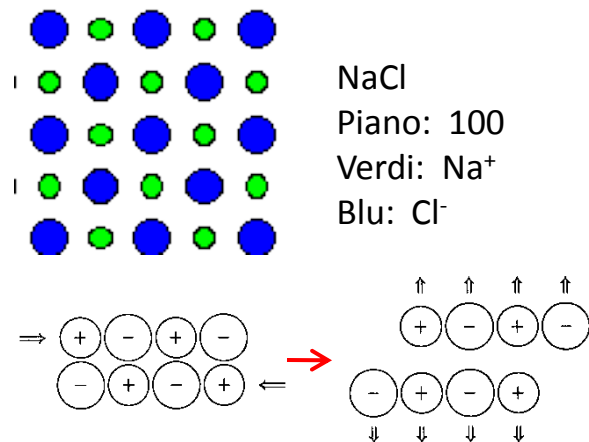
Nel caso del **diamante**, in cui tutti gli atomi di C sono alla distanza di $1,54 \text{ \AA}$, la sfaldatura avviene secondo i piani (111): questi piani intersecano il minor numero di legami per unità di superficie. Poiché il diamante è cubico, classe $m\bar{3}m$, i piani (111) costituiscono la forma {111}, che è l'ottaedro. Pertanto la sfaldatura è detta ottaedrica.



Ottaedro di sfaldatura con tracce dei piani di sfaldatura

Nel caso di **NaCl**, cristallo ionico, la sfaldatura è cubica (diapo 4), essa avviene cioè lungo i piani $\{100\}$. Esercitando una forza secondo questi piani, gli ioni dello stesso segno, scorrendo, vengono a trovarsi di fronte e quindi si respingono.

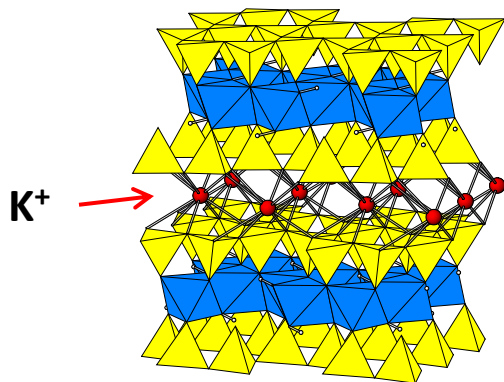
Di qui la facilità della sfaldatura secondo questi piani.



Struttura del talco

I **minerali a strati**, tra cui i fillosilicati (talco, miche, ecc.), si sfaldano secondo gli strati stessi. All'interno degli strati ci sono forti legami (covalenti e/o ionici), mentre sono più deboli tra strato e strato. La facilità della sfaldatura dipende dalla natura dei legami tra gli strati.

Ad es., nel **talco**, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, tra i foglietti agiscono solo forze di Van der Waals. Sfaldatura basale facilissima secondo i piani (001).



La mica **muscovite**, $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, che è formata da strati a sandwich tenuti insieme dagli ioni K⁺, si sfalda proprio in corrispondenza del piano degli ioni K⁺, dove il legame è più debole. Questo piano ha simbolo (001).

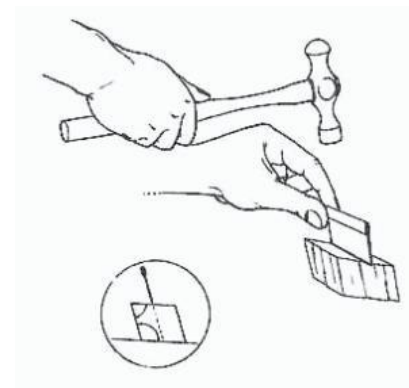
I tetraedri gialli : i gruppi $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$
Gli ottaedri blu : i gruppi $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$

Concludendo: la sfaldatura indica i piani di minor resistenza di un cristallo.

La maggiore o minore facilità della sfaldatura è solitamente contraddistinta con aggettivi di valore qualitativo: può essere facilissima e molto perfetta (grafite, talco, miche); perfetta (diamante, calcite, fluorite, gesso, anfiboli); distinta o buona (clinopirosseni, pirrotite); imperfetta (aragonite, berillo, ortopirosseni); scarsa o scadente (solfo, granati).

Uno stesso minerale può presentare più piani di sfaldatura.
Ad es. NaCl ha sfaldatura perfetta secondo (100) e imperfetta secondo (110); l'ortoclasio perfetta secondo (001), distinta secondo (010), scarsa secondo (110).

I minerali a strati si possono sfaldare con la sottile lama di un temperino, mentre per quelli più compatti occorre intervenire meccanicamente, come in figura.
E' questo il caso, ad es., della calcite e dei carbonati trigonali.



N.B. La sfaldatura si riferisce sempre al cristallo singolo.

Se i cristalli sono molto piccoli (come spesso nel caso di talco e grafite) e formano un ammasso più o meno compatto, la sfaldatura non è rilevabile, si ha invece frattura (v. più avanti).

La sfaldatura è anche importante da un punto di vista diagnostico, ai fini del riconoscimento sia di minerali macroscopici, sia soprattutto al microscopio ottico.

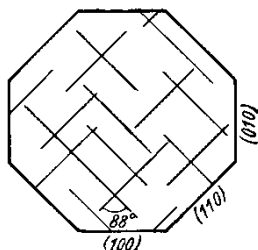
La calcite, CaCO_3 , ha sfaldatura romboedrica, si rompe cioè secondo superfici che corrispondono alle facce di un romboedro. →



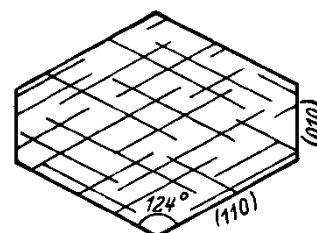
Tracce di questi piani sono visibili in cristalli massivi, e sono propri non solo della calcite, ma anche dei carbonati trigonali (a destra, cristalli di rodocrosite, MnCO_3), e ne permettono il riconoscimento rispetto ad altri minerali di forma simile.



Al microscopio ottico, in sezione sottile, si possono riconoscere molti minerali grazie alle tracce dei piani di sfaldatura. Un bell'esempio è fornito da due importanti classi di minerali costituenti delle rocce: pirosseni e anfiboli. Nei primi, osservati sulla faccia (001), le tracce di sfaldatura formano angoli di circa 90° , nei secondi di circa 120° .



Tracce di sfaldatura sulla faccia (001) di un pirosseno



Tracce di sfaldatura sulla faccia (001) di un anfibolo

Frattura

Ci sono poi dei minerali che non presentano praticamente sfaldatura, ma si rompono secondo superfici irregolari. In tale caso si parla di **frattura**.

Un tipico minerale che presenta frattura è il **quarzo**: le superfici sono curve e lisce, come quelle di una conchiglia. La frattura è detta concoide. Si ritrova anche nel vetro e in altri materiali (es. ossidiana).

La tipologia delle fratture è molto varia, e può essere utile a fini diagnostici. Può essere uncinata (metalli), scheggiata (minerali fibrosi), terrosa (minerali teneri), irregolare (talco), frastagliata o ruvida (wollastonite).



Concoide - quarzo



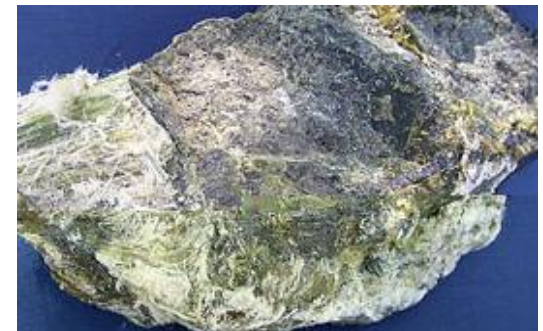
Uncinata - rame



Frastagliata - wollastonite



Irregolare - talco



Scheggiata - serpentino

Durezza

E' una proprietà importante in mineralogia per scopi diagnostici e in metallurgia per quelli applicativi. Essa rappresenta la resistenza di un materiale all'abrasione, alla scalfittura, alla deformazione.

Lo studio della durezza dei minerali risale a al mineralogista tedesco Friedrich Mohs, che nel 1812 stabilì una scala empirica tuttora valida, detta **scala di Mohs**, utile per l'identificazione di minerali e gemme, basata sulla scalfittura. In questa scala sono disposti dieci minerali in ordine di durezza crescente da 1 a 10, in modo tale che ogni minerale scalfisce il precedente ed è scalfito dal seguente.

Durezza	Minerale	Proprietà	Durezza	Minerale	Proprietà
1	Talco	Scalfito dall'unghia	6	Ortoclasio	Scalfito da lima di acciaio Può rigare il vetro
2	Gesso	Scalfito dall'unghia	7	Quarzo	Scalfisce il vetro
3	Calcite	Scalfita da una moneta di rame	8	Topazio	Scalfisce il vetro
4	Fluorite	Scalfita da coltellino	9	Corindone	Taglia il vetro
5	Apatite	Scalfita da coltellino	10	Diamante	Taglia il vetro

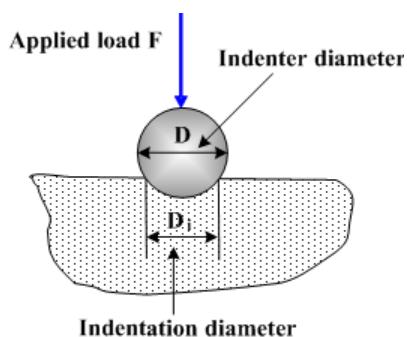


La punta di una mina per matite ha durezza 1; un'unghia 2.5; una moneta di rame circa 3.5; la lama di un coltellino da tasca circa 5.5; il vetro di una finestra 5.5; una lima di acciaio 6.5. Questi oggetti possono contribuire al riconoscimento di minerali con durezza inferiore a 5.

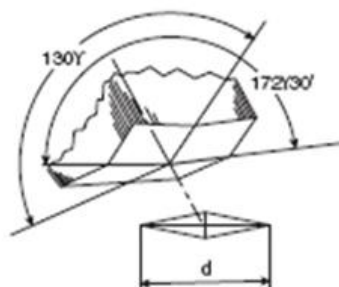
La scala di Mohs è una scala relativa. Valori quantitativi si possono ottenere misurando la profondità o l'area o altri parametri, che una punta di diamante (o altro materiale duro), di sagoma opportuna e sottoposta a carichi noti, lascia su una superficie piana del materiale.

Vari sono i metodi e gli strumenti (sclerometri) usati per la misura della durezza.

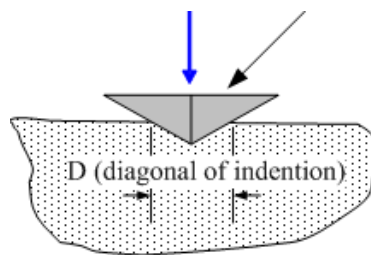
Qui ne sono presentati alcuni. A destra i valori assoluti di durezza Knoop in funzione della scala di Mohs.



Brinell

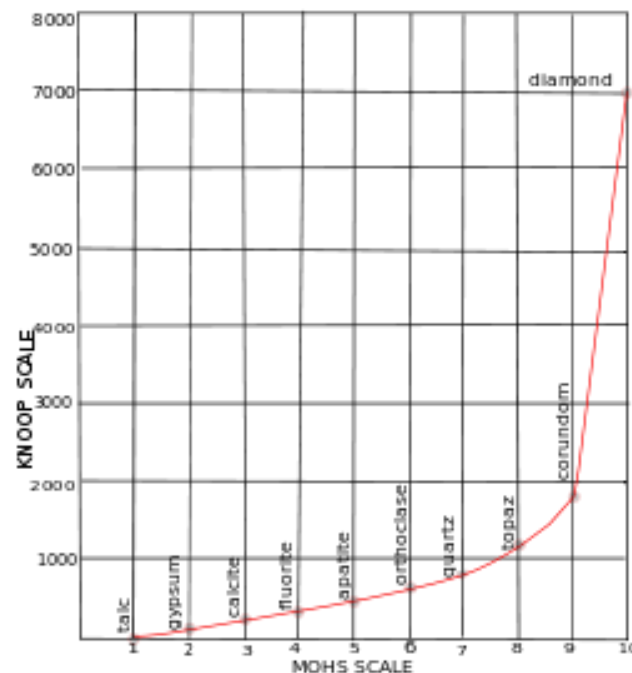


Knoop (per micro-durezza)



Vickers

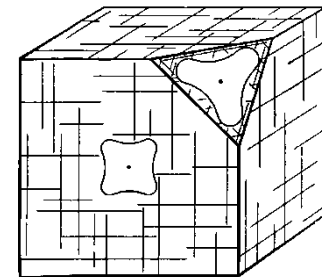
Il grafico dei valori di durezza ottenuti con le altre scale ha lo stesso andamento di tipo esponenziale, il che permette di cogliere meglio le differenze di durezza dei vari minerali, rispetto alla scala di Mohs, in particolare di corindone e diamante.



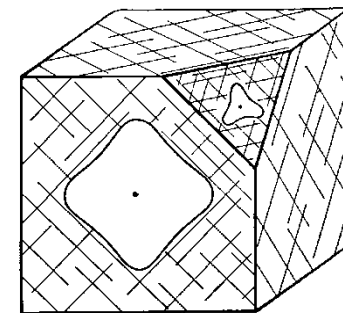
Secondo la legge di Weber-Fechner l'intensità della sensazione S che il soggetto ha dello stimolo R è proporzionale al logaritmo della grandezza fisica dello stimolo stesso, cioè $S = K \log R$. Quindi la scala di Mohs è una scala logaritmica.

La scala di Mohs trascura un dato: la durezza non è una grandezza scalare, ma vettoriale. La possibilità di scalfire una superficie dipende dalla faccia del cristallo e dalla direzione della scalfittura, ed è in relazione con la sfaldatura.

Nel **salgemma**, NaCl , che ha sfaldatura cubica, la durezza sulla faccia (100) è minima in direzione delle tracce di sfaldatura, massima nella direzione delle diagonali della faccia. La variazione è rappresentata dalla curva di durezza, che ha quattro lobi e manifesta la simmetria della faccia. Diversa è situazione della faccia (111), qui la curva di durezza è trilobata, in accordo con la simmetria della faccia, ortogonale alla trigira.



Nella **fluorite**, CaF_2 , che ha sfaldatura ottaedrica secondo $\{111\}$, i minimi di durezza sulla faccia (100) sono in direzione delle tracce di sfaldatura, ma i massimi sono paralleli agli spigoli. La figura di durezza ha ancora quattro lobi, ma appare ruotata rispetto al caso precedente.



Le differenze di durezza sulla stessa faccia sono in genere piccole, rilevabili solo con strumenti.

Diverso è il caso della cianite, Al_2SiO_5 , che sulla faccia (100) presenta durezza 5 nella direzione di allungamento, e 7 in quella ortogonale. Per questa ragione la cianite è detta anche distene.

Lo stesso vale per la calcite: ha durezza 2 sulla faccia basale (0001), 3 sulle altre facce.



cianite

Esiste una correlazione tra durezza e struttura cristallina.

La durezza è tanto maggiore quanto più vicini sono gli atomi nella struttura e maggiore è la loro carica, come è stato dimostrato sperimentalmente.

La durezza dipende anche dalla temperatura. Ad es. il ghiaccio vicino a 0°C ha durezza 1,5-2, che sale a 4 alla temperatura di -44°C e al valore 6 a - 78°C.

Sulla base della durezza, i minerali si possono distinguere in teneri ($H < 5$), semiduri ($H \approx 5$) e duri ($H > 5.5$).

Gli elementi nativi, eccetto il diamante, sono in genere teneri.

La maggior parte dei solfuri sono relativamente teneri (tranne la pirite: $H = 6-6.5$)

Gli alogenuri sono teneri. Carbonati e solfati sono per lo più teneri.

I fosfati hanno durezza intermedia ($H = 5$).

I silicati anidri sono per lo più duri ($H = 5.5-8$), quelli idrati più teneri.

Gli ossidi tendono a essere duri, gli idrossidi invece sono relativamente teneri.

Applicazioni. Talco, grafite e molibdenite (MoS_2) che sono molto teneri sono usati come lubrificanti. Il corindone e soprattutto il diamante sono usati come abrasivi. Oggi questi sono affiancati da materiali sintetici (carburo di silicio, azoturo di boro).

Tenacità

Con questo termine si riassumono le reazioni dei minerali a ogni tipo di sollecitazione meccanica (urto, frantumazione, incisione, piegatura, flessione).

Il modo con cui il minerale si rompe o deforma sotto l'azione di uno stress (sforzo) dipende dalla forza di coesione tra gli atomi e può cambiare con la direzione. Per quanto riguarda la tenacità, i minerali possono essere

1. Fragili – quando il minerale si rompe o cade in polvere: quarzo, diamante
2. Malleabili – quando il minerale può essere ridotto in sottili lamine senza rompersi: oro, argento, rame
3. Duttili – quando il minerale può essere tirato in fili: oro, argento, rame
4. Settili – quando il minerale può essere ridotto in trucioli o scaglie con un coltello: argentite
5. Flessibili – quando il minerale, piegato sotto sforzo, non riprende la forma originale al cessare dell'azione deformante: molibdenite, talco, clorite
6. Elastici - quando il minerale, dopo essere stato piegato, riassume la forma originale: le miche

N.B. Un minerale può essere duro e al tempo stesso fragile. E' il caso del quarzo, del diamante.

Proprietà termiche

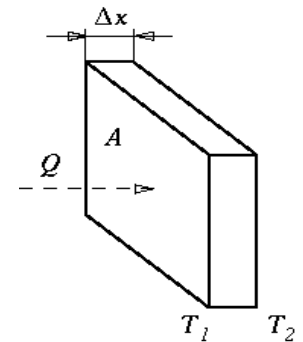
Quando si riscalda un corpo solido, si verificano due fenomeni: conduzione del calore e dilatazione.

Quanto alla **conduzione termica**, è noto che ci sono buoni e cattivi conduttori. Sono buoni conduttori tutti i metalli, sia pure con gradi diversi: il migliore è l'argento, ottimo il rame, buono l'oro. Sono cattivi conduttori tutti i semimetalli, il vetro, il legno.

La **conducibilità termica** k è definita come la quantità di calore Q che passa attraverso uno spessore unitario in direzione normale alla superficie unitaria sotto un gradiente di temperatura unitario, cioè:

$$k = \frac{Q \Delta x}{A(T_2 - T_1)}$$

k è espresso in Watt per metro per grado Kelvin



Ecco alcuni valori di k (in W/mK): polistirolo espanso 0.024; legno 0.15; acqua liquida 0.6; ghiaccio 1.8; vetro 1.4; alluminio 200; argento 406; diamante 1000.

La conducibilità è una **proprietà anisotropa**, molto evidente nella grafite. Nel piano (0001) ha il valore di circa 2000 W/mK a causa dei forti legami C-C nel piano stesso, mentre tra i piani basali debolmente legati è molto bassa (circa 10 W/mK).

In genere i materiali che sono buoni conduttori di calore sono anche buoni conduttori di corrente elettrica.

Quanto alla **dilatazione termica**, essa rappresenta la reazione di un materiale ad un aumento di temperatura. Se invece la temperatura diminuisce, si ha contrazione.

L'espansione termica in genere diminuisce con l'aumentare dell'energia di legame, che influenza pure il punto di fusione, cosicché materiali con alto punto di fusione hanno in genere minore espansione termica.

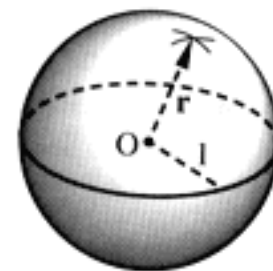
Si possono cogliere gli effetti del riscaldamento nei diversi materiali preparando sfere di alcuni di questi materiali e sottoponendoli a riscaldamento uniforme.

Consideriamo i casi seguenti, scelti sulla base di una diversa simmetria: vetro (amorfo), salgemma (cubico), calcite (trigonale), olivina (orto-rombica).

Vetro. Essendo il vetro amorfo, e dunque isotropo, la conducibilità termica è la stessa in qualunque direzione. Quindi una sfera di raggio R_o , riscaldata di $t^\circ\text{C}$, rimarrà una sfera, ma di raggio R_t legato a R_o dalla relazione:

$R_t = R_o(1 + \lambda t)$, dove λ è il coefficiente di dilatazione lineare.

Ci sono anche una dilatazione di area e di volume, qui non considerate.



Salgemma, NaCl. Per l'alta simmetria, il cloruro sodico si comporta, per quanto riguarda la conducibilità termica, come un amorfo, dunque una sfera riscaldata aumenta di raggio, ma non cambia di forma. Questo vale anche per tutti i cristalli del sistema cubico.

Nei cristalli di simmetria inferiore al cubico le proprietà termiche sono anisotrope, dipendono cioè dalla direzione, il che ha delle conseguenze.

Calcite, CaCO_3 . Una sfera di calcite riscaldata si trasforma in un ellissoide di rivoluzione, i cui assi sono in relazione con i relativi coefficienti di dilatazione : uno è il coefficiente λ_c lungo la trigira, gli altri due, λ_a , sono uguali tra di loro, ma diversi da λ_c , in direzione perpendicolare alla trigira. In questo caso il raggio R_o iniziale della sfera diventa:

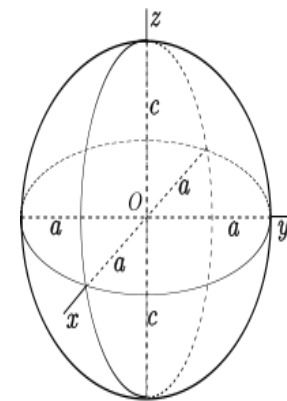
$$R_c = c = R_o(1 + \lambda_c t)$$

$$R_a = a = R_o(1 + \lambda_a t)$$

Quando $\lambda_c > \lambda_a$, l'ellissoide di rivoluzione appare allungato secondo la trigira ed è detto prolato. Invece, quando $\lambda_a < \lambda_c$, l'ellissoide appare schiacciato ed è detto oblato.

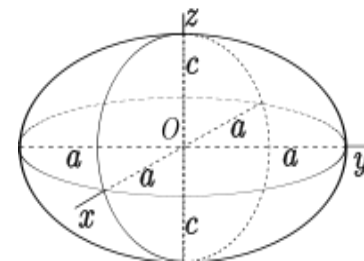
Tutti i cristalli dei sistemi trigonale, esagonale e tetragonale presentano questo tipo di ellissoide, cioè un **ellissoide di rivoluzione**.

N.B. Un ellissoide di rivoluzione o a due assi uguali si può ottenere facendo ruotare una ellisse intorno all'asse maggiore (si avrà un ellissoide prolato) o all'asse minore (l'ellissoide sarà oblato).



ellissoide

prolato



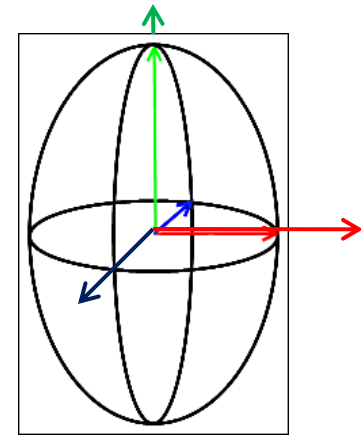
oblato



Olivina, $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$. Una sfera di olivina riscaldata uniformemente si trasforma in un **ellissoide a tre assi disuguali**, ciascuno dei quali è in relazione con tre diversi coefficienti di dilatazione lineari.

Questo tipo di ellissoide è proprio dei cristalli che appartengono non solo al sistema orto-rombico, ma anche ai sistemi monoclini e triclini.

Si noti come in tutti i casi descritti è sempre rispettato il principio di Neumann.



I coefficienti di dilatazione dipendono dalla forza di legame tra gli atomi. I materiali covalenti come diamante, allumina, carburo e nitrato di silicio, che hanno forti legami tra gli atomi, presentano coefficienti di dilatazione molto bassi (inferiori a $7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e sono praticamente insensibili a variazioni di temperatura. Invece un materiale come l'acciaio che ha più deboli legami presenta un coefficiente superiore ($11-18 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

La dilatazione termica dei materiali può creare seri inconvenienti in applicazioni tecnologiche dove materiali con diverso coefficiente vengono a contatto, per cui si deve intervenire con opportuni accorgimenti.

Interessante è il caso del vetro: un bicchiere, ad es., se è riscaldato in modo uniforme non si spezza, ma se è posto su una fiamma si rompe per la diversa dilatazione delle sue parti. Invece sulla fiamma si può porre il pirex perché il suo coefficiente è minore ($3.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ contro $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ del vetro). Ideale la silice fusa: $0.55 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Proprietà elettriche

La capacità di un materiale di condurre corrente elettrica è misurata dalla sua **conducibilità elettrica** σ , definita come rapporto tra la densità di corrente elettrica J e l'intensità del campo elettrico E : $\sigma = J/E$.

Sulla base del valore di σ si classificano i materiali: conduttori per $\sigma = 10^6 \div 10^7$ (ohm·m)⁻¹; semiconduttori per σ dell'ordine di $10^1 \div 10^{-5}$ (ohm·m)⁻¹; isolanti sono per $\sigma \leq 10^{-10}$ (ohm·m)⁻¹.

Il miglior conduttore è l'argento, seguito da rame, oro, cromo, alluminio.

La conducibilità elettrica è una proprietà anisotropa che varia con la direzione secondo lo stesso schema della dilatazione e della conduzione termica. Essa è rappresentata da una sfera per le sostanze amorfe e cubiche, da un ellissoide di rivoluzione per le sostanze dei sistemi trigonale, tetragonale ed esagonale, e da un ellissoide a tre assi disuguali per i rimanenti sistemi.

La variazione può essere molto forte in uno stesso cristallo: ad es., l'ematite presenta nelle direzioni perpendicolari alla trigira conducibilità circa doppia di quella che ha lungo la trigira stessa.

Nella prospezione geo-mineraria si fa uso di metodi basati sulla diversa conducibilità per localizzare i giacimenti di minerali metallici rispetto a quelli litoidi.

Nell'ambito delle proprietà elettriche particolari rientrano la piezoelettricità e la piroelettricità.

Piezolettricità

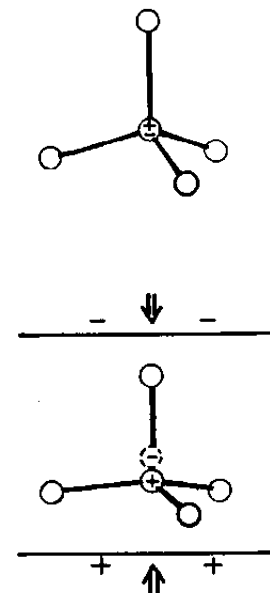
È un fenomeno che si manifesta solo nei cristalli privi del centro di inversione (o simmetria), ad eccezione dei cristalli della classe 432 per la sua elevata simmetria. Classico rappresentante piezoelettrico è il quarzo, SiO_2 , della classe 32.

Nella struttura cristallina del quarzo si trovano tetraedri SiO_4 legati tra di loro. Nel cristallo elettricamente neutro i baricentri delle cariche positive e negative di ogni singolo tetraedro coincidono.

Se viene esercitata una pressione in modo opportuno su una lamina, gli atomi subiscono spostamenti dalla loro posizione e i baricentri delle cariche positive e negative non coincidono più: si crea un dipolo. Poiché i tetraedri sono iso-orientati, i singoli dipoli si sommano e tutto il cristallo diventa un **dipolo**. Le due facce opposte della lamina si caricano di elettricità di segno opposto. Si genera così la **polarizzazione piezoelettrica**, il cristallo si comporta come un condensatore.

Se invece della pressione si esercita una trazione sulla stessa lamina, la distribuzione delle cariche si inverte.

Il fenomeno fu scoperto dai fratelli Curie nel 1880 su cristalli di tormalina, e viene detto **effetto piezoelettrico diretto**.



Vediamo come si opera nel caso del **quarzo**.

©2012-2013 Nuova Secondaria – La Scuola Editrice SPA – Tutti i diritti riservati

Ponendo la lamina in un campo elettrostatico alternato (ad es. di un circuito radio), la lamina entra in vibrazione forzata (effetto piezoelettrico inverso).

L'oscillazione viene fortemente esaltata quando la frequenza corrisponde a uno dei periodi propri del quarzo, cioè quando si ha risonanza. La frequenza di vibrazione è costante per un determinato spessore della lamina e per l'inclinazione del taglio rispetto agli assi cristallografici. In genere, minori sono le dimensioni, più alta è la frequenza. Si ottiene così un oscillatore piezoelettrico.

Grazie alla grande costanza e stabilità di frequenza del quarzo nell'oscillatore piezoelettrico, sono stati costruiti campioni molto stabili di frequenze, preziosi per dare costanza alle frequenze di emissione delle onde elettromagnetiche e per costituire campioni di tempo.

Sullo stesso principio funzionano gli orologi a quarzo, in cui la misura del tempo è determinata dalle oscillazioni di una lamina, che oggi è per lo più di materiale ceramico.

Questa esplica la stessa funzione degli oscillatori al quarzo usati per il controllo delle radiofrequenze. Solitamente nei comuni orologi da polso la frequenza di oscillazione è fissata a 32768 Hertz. Questa frequenza controlla in modo accurato la frequenza radio del circuito elettronico dell'orologio, che risulta molto precisa e stabile nel tempo (variazioni nell'ordine di poche parti per milione all'anno).

L'effetto piezoelettrico viene sfruttato nei sonar: per oscillazione indotta vengono inviate nelle acque marine onde ultrasonore (effetto piezoelettrico diretto), che riflesse dagli ostacoli incontrati (sottomarini, fondali, banchi di pesce, ecc.) sono raccolte da un apparecchio ricevente (effetto piezoelettrico inverso).

Un'altra importante applicazione in cristallografia strutturale è la ricerca del centro di inversione - che è spesso un elemento difficile da stabilire - con il test piezoelettrico: se è positivo, vuol dire che manca il centro.

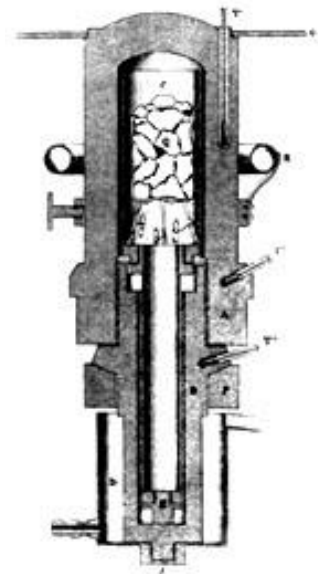
Date le elevate richieste di quarzo naturale, da tempo è stata avviata la produzione industriale di cristalli di quarzo sintetici.

Il metodo utilizzato risale a **Giorgio Spezia** (1842-1911), mineralogista torinese, che nel 1905 ideò l'apparecchiatura riprodotta qui a fianco. Si tratta di un'autoclave, in cui viene racchiusa una soluzione alcalina per NaOH e piccoli frammenti di quarzo; si crea un gradiente di temperatura: nella zona calda i frammenti si sciolgono, in quella fredda si accrescono.

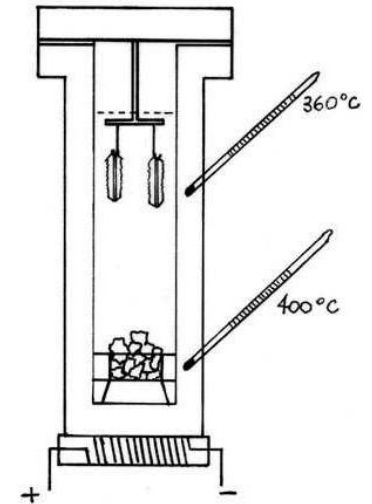
Usando piccoli cristalli di quarzo e sezioni opportunamente tagliate come germe nella zona fredda, riuscì a ottenerne la crescita fino a dimensioni macroscopiche.



Cristalli di quarzo cresciuti da Spezia



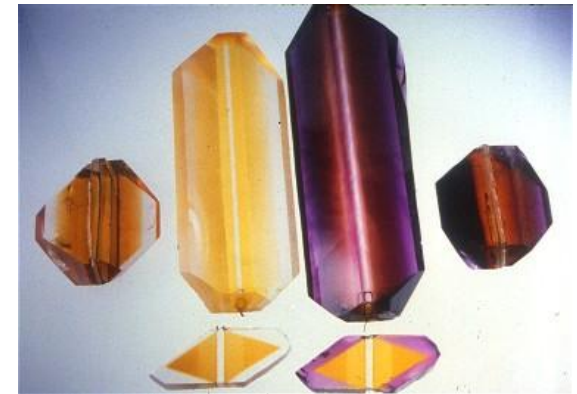
Questo metodo rimase sconosciuto fin agli anni 1950, solo allora se ne comprese l'importanza ai fini industriali. Qui a destra uno schema di autoclave odierna: il biossido di silicio dei frammenti sistemati nella zona calda (400°C) si scioglie nella soluzione alcalina a pH 9 e, grazie ai moti convettivi, si deposita sui cristalli posti nella zona fredda (360°C). Il sistema è mantenuto a una pressione di circa 1500 atm. E' la tecnica idrotermale con cui il quarzo cresce in natura.



Batterie di cristalli di quarzo estratti dall'autoclave



Monocristalli sintetici di quarzo purissimo



Monocristalli di quarzo colorati da inclusioni di ioni metallici

Oggi sono entrati nell'uso altri materiali piezoelettrici sintetici: ad es. titanato di bario (BaTiO_3), PZT (zircon-titanato di piombo, $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$), fosfato di gallio (GaPO_4), ecc.

Piroelettricità

Come la piezoelettricità, essa si manifesta solo nei cristalli privi di centro di inversione. Consiste nella comparsa di cariche elettriche di segno opposto su facce parallele per effetto di riscaldamento (o raffreddamento).

Il fenomeno era noto fin dal 1700, e fu scoperto nella tormalina. Il fenomeno, come la piezoelettricità, è reversibile: applicando cariche elettriche, cambia la temperatura del cristallo.

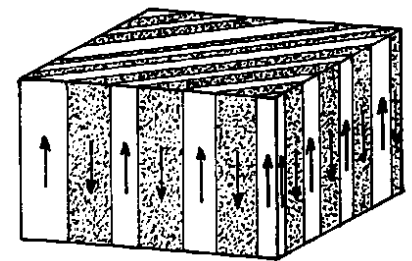
I cristalli piroelettrici sono tutti piezoelettrici, ma non vale il viceversa. La comparsa delle piroelettricità in un cristallo indica che è privo del centro di inversione.

Ferroelettricità

In certe sostanze cristalline sono presenti **dipoli permanenti** dovuti alla mancata coincidenza dei baricentri delle cariche positive e negative.

1. Se i dipoli sono orientati in modo casuale, la sostanza si dice **paraelettrica**. Non c'è polarizzazione macroscopica, ma la sostanza può diventare polarizzata per applicazione di un campo elettrico esterno.

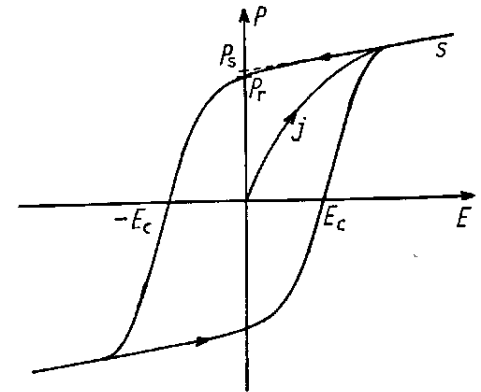
2. Nelle sostanze **ferroelettriche** i dipoli sono tutti iso-orientati in singoli domini, che possono essere numerosi. L'orientazione però cambia da dominio a dominio.



Cristallo ferroelettrico di NaNO_2

Si può ottenere un unico dominio applicando un campo elettrico esterno che fa crescere i domini la cui orientazione è parallela al campo. La polarizzazione totale j aumenta in modo non lineare fino a un valore detto di **saturazione** P_s . Se si toglie il campo esterno E , rimane una **polarizzazione permanente** P_r .

E' il fenomeno dell'isteresi che si incontra anche nelle sostanze ferromagnetiche. Per eliminare P_r si deve applicare un campo elettrico opposto $-E_c$, aumentando il quale si arriva a rovesciare la polarizzazione nel dominio.



Curva di isteresi elettrica

Questo comportamento vale fino quando la temperatura si mantiene sotto un valore critico, detto temperatura o **punto di Curie**, oltre il quale le vibrazioni termiche scompaginano l'orientazione dei dipoli e la sostanza ferroelettrica diventa paraelettrica.

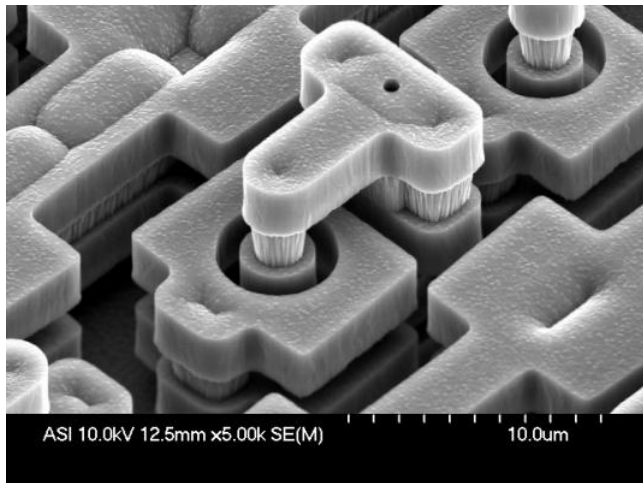
I ferroelettrici appartengono a classi prive del centro di inversione, come i piezoelettrici.

La maggior **applicazione** commerciale dei materiali ferroelettrici è nella produzione di condensatori (componenti usati per immagazzinare una carica elettrica; formati da due conduttori separati da uno strato isolante di materiale ferroelettrico) e termistori (sensori che convertono una temperatura in corrente elettrica). I materiali più usati sono BaTiO_3 e PZT sotto forma di ceramici policristallini; per le loro elevate costanti dielettriche rispetto a quelle di materiali convenzionali come TiO_2 o MgTiO_3 , un condensatore ha una capacità, a parità di volume, da 10 a 1000 volte maggiore.

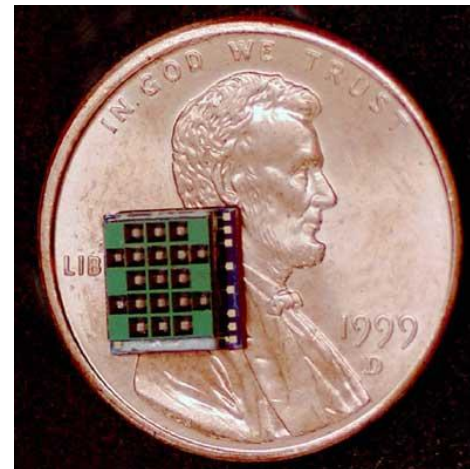
Dispositivi ferroelettrici sono usati nell'elettronica digitale e in quella analogica.

La ricerca in questo settore è spinta dal potenziale mercato di memorie e trasduttori di nuova generazione (i trasduttori trasformano segnali fisici di natura varia in segnali elettrici, più in generale convertono un segnale in una forma di energia in un'altra forma di energia; sono oggi indispensabili nei sistemi di automatizzazione e controllo).

Sta aumentando l'uso di film sottili di ferroelettrici e dielettrici nei sistemi microelettromeccanici (MEMS), i cui componenti hanno dimensioni tra 1 e 100 μm (micrometri). I sistemi MEMS trovano applicazioni in numerosi settori (industria automobilistica, medica, aerospaziale, della difesa, delle telecomunicazioni).



Un attuatore, sistema che converte l'energia in movimento. Si noti la scala.



Microdispositivo MEMS

Un cenno su **PZT**, zircon-titanato di piombo, $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$.

Uno dei più usati materiali ceramici in vari dispositivi elettronici (attuatori, sensori, trasduttori) per le eccellenti proprietà piezoelettriche, ferroelettriche, elettro-ottiche e piroelettriche. E' inoltre chimicamente inerte, di relativamente basso costo di produzione. Un inconveniente: la nocività del piombo.

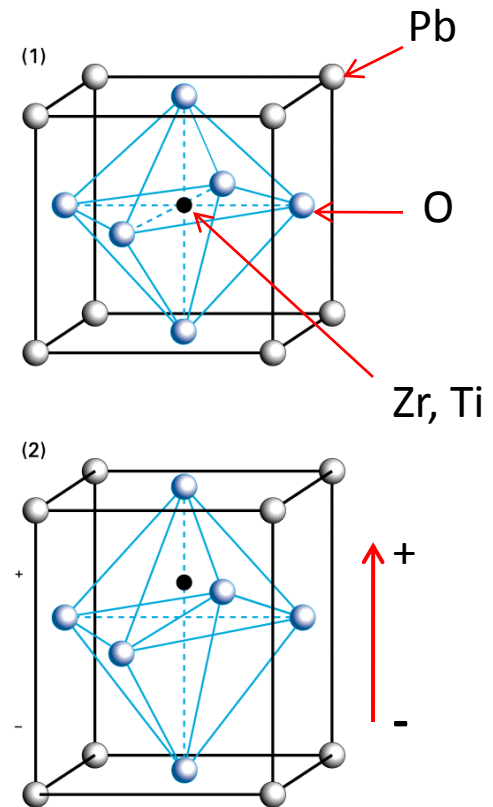
Struttura. Tipo perovskite, minerale di formula CaTiO_3 , in generale ABO_3 . La cella ha simmetria che dipende dalla temperatura e dalle dimensioni relative dei cationi A e B. Ad es. sostituendo Ca^{2+} con Ba^{2+} , che è più grosso, per $T < 120^\circ\text{C}$ la struttura si distorce, la simmetria scende e BaTiO_3 diventa ferroelettrico.

Qui di fianco la cella di PZT. A temperature superiori al punto di Curie, la cella è cubica: ai vertici della cella il Pb^{2+} , al centro gli ioni Zr^{4+} o Ti^{4+} che coordinano 6 ioni O^{2-} . Il cristallo non è piezoelettrico (1).

Ad alta temperatura, ma sotto il punto di Curie, per azione di un forte campo elettrico ($> 2000 \text{ V/mm}$), lo ione Zr^{4+} (o Ti^{4+}) si sposta verso un O, i quattro atomi di O planari si avvicinano a Zr^{4+} , la cella si allunga, diventa tetragonale e perde il centro di inversione (2). Questo è possibile perché Pb^{2+} è grande e la struttura non è compatta, gli ottaedri $\text{Zr}(\text{Ti})\text{O}_6$ possono deformarsi. Invertendo il campo elettrico, si inverte lo spostamento.

Raffreddando il cristallo con il campo ancora applicato, viene congelata la distorsione. Si crea così una polarizzazione permanente anche a campo spento: PZT è diventato ferroelettrico.

Del PZT si hanno anche fasi orto-rombiche, romboedriche e monocline a seconda della temperatura e della composizione chimica della soluzione solida, cioè della percentuale di Zr e Ti.



Proprietà magnetiche

Se si inserisce un cristallo in un campo magnetico H , il campione si magnetizza e si crea un momento magnetico M , dato da

$$M = \chi H$$

dove χ è la suscettibilità magnetica, che dipende dall'orientazione del cristallo.

Riguardo alle proprietà magnetiche, i materiali si classificano secondo il valore di χ :

$\chi < 0$	$\rightarrow$	diamagnetico
$\chi > 0$	$\rightarrow$	paramagnetico
$\chi \gg 0$	$\rightarrow$	ferromagnetico

Un singolo elettrone, considerato come particella, esegue un moto di rotazione intorno al suo asse (*spin*), cui è associato un momento magnetico. Un campo magnetico esterno costringe l'elettrone a inclinare il suo asse di rotazione rispetto al campo. Per la teoria dei quanti sono permessi solo due valori per l'inclinazione: numero quantico di *spin* magnetico $m_s = +s = +\frac{1}{2}$, e $m_s = -s = -\frac{1}{2}$.

Due elettroni in un atomo si dicono accoppiati se i loro numeri quantici coincidono, eccetto il numero di *spin*; i momenti magnetici dei due elettroni si compensano.

Elettroni disaccoppiati in orbitali differenti tendono a orientare i loro *spin* nella stessa direzione producendo un più grande campo magnetico. Essi hanno lo stesso numero quantico di *spin*, ma differiscono in qualche altro numero quantico.

Cristalli diamagnetici

Negli atomi o ioni di un materiale diamagnetico tutti gli orbitali sono occupati e non ci sono elettroni spaiati. Non sono quindi presenti dipoli magnetici, che invece si possono formare ad opera di un campo magnetico esterno. In questo caso il campo agisce sugli elettroni e per induzione si forma una corrente elettrica, il cui campo magnetico si oppone al campo esterno. Ne consegue che il cristallo viene respinto verso la regione più debole del campo magnetico.

La suscettibilità è negativa, ma debole e dipende dalla direzione, ma non dalla temperatura.

Esempi di sostanze diamagnetiche: Au, Ag, Cu, NaCl, CaF_2 , quarzo SiO_2 , calcite CaCO_3 , ghiaccio H_2O .

Cristalli paramagnetici

In questi cristalli ci sono atomi con elettroni disaccoppiati. Applicando un campo magnetico esterno, il momento magnetico degli elettroni assume l'orientazione del campo, il campione si magnetizza e viene attratto dal campo.

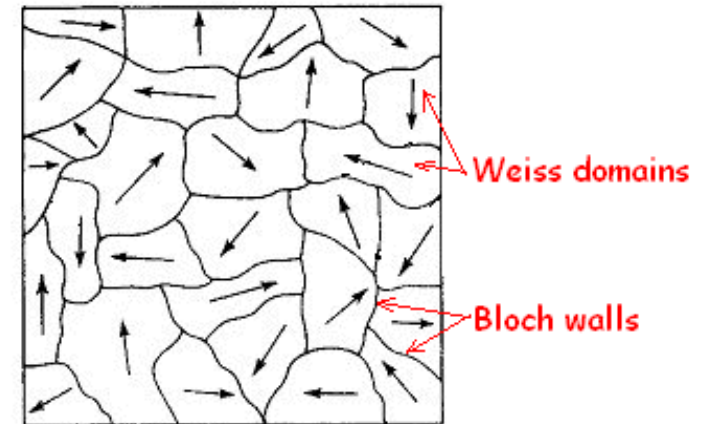
La suscettività magnetica è positiva, ma molto debole, e dipende dalla temperatura. L'orientazione completa è infatti ostacolata dal moto termico degli atomi.

Sono minerali paramagnetici: Pt, numerosi minerali di ferro a temperatura ambiente (pirite, olivine, pirosseni, anfiboli, biotite, ecc.).

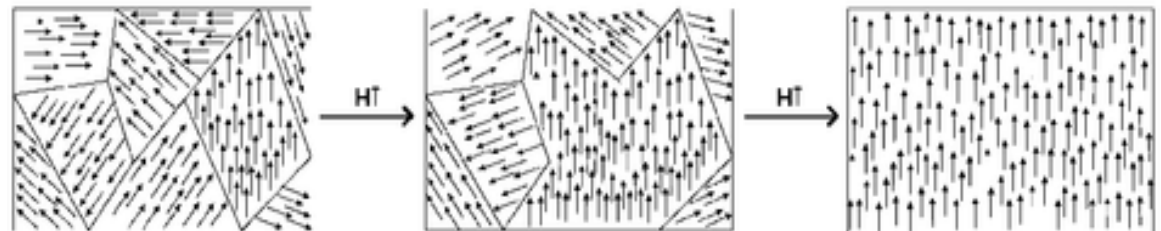
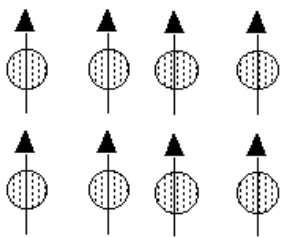
Cristalli ferromagnetici

Questi cristalli sono caratterizzati dalla presenza di domini magnetici (domini di Weiss), separati da pareti (dette di Bloch), in ciascuno dei quali i momenti magnetici degli atomi (o ioni) sono iso-orientati.

Però l'orientamento dei domini è casuale e, se il materiale non ha subito un trattamento magnetico precedente, il campione non presenta momento magnetico macroscopico.



Quando il materiale è sottoposto a un campo magnetico, si accrescono i domini che hanno la stessa orientazione del campo, e gli altri tendono ad orientarsi nello stesso senso. Il campo esterno può essere così forte da realizzare l'iso-orientazione di tutti i domini, si verifica così la saturazione. La suscettibilità magnetica è positiva ed è molto grande, e dipende dalla struttura cristallina e organizzazione microscopica.

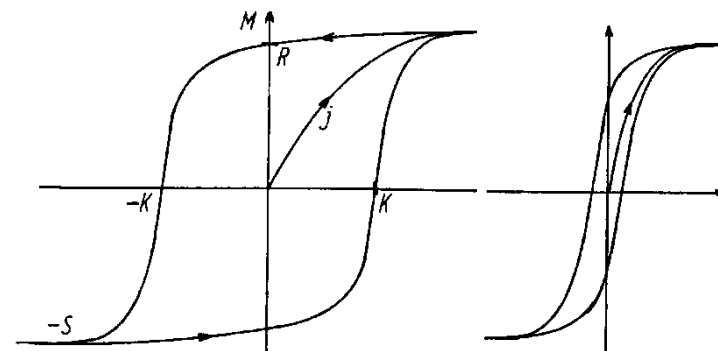


allineamento parallelo dei momenti

Domini di Weiss: da disordinati a ordinati

Se adesso si toglie il campo magnetico esterno, si osserva che buona parte della magnetizzazione rimane: è la magnetizzazione residua. E' il fenomeno dell'isteresi che ricorda quella ferroelettrica.

Per rimuovere la magnetizzazione residua R , occorre invertire il campo magnetico M fino al valore di $-K$ (detto campo di coercizione). Continuando, avviene la ri-orientazione degli *spin*.



Ciclo di isteresi di due materiali ferromagnetici

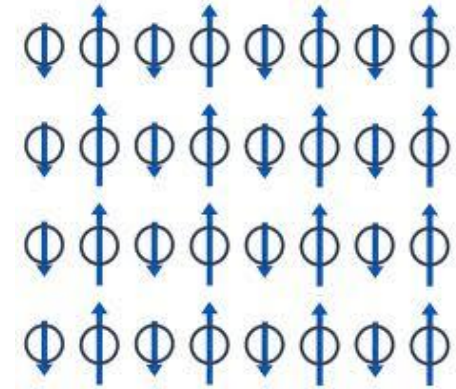
La curva di isteresi è dunque centro-simmetrica. La sua larghezza dipende dal materiale e ne condiziona la scelta in funzione delle applicazioni. Per un motore elettrico occorre un alto valore di K per mantenere la magnetizzazione (curva di sinistra), per un dischetto, che deve conservare le informazioni ma anche poter essere ri-magnetizzato, il valore di K deve essere basso (curva di destra).

I materiali ferromagnetici diventano paramagnetici se sono portati a una temperatura superiore a un valore critico, detto punto o temperatura di Curie, sopra la quale il ferromagnete è disordinato. Il moto termico infatti impedisce l'iso-orientazione dei domini di Weiss.

Minerali ferromagnetici sono Fe, Co, Ni e loro leghe, l'ematite Fe_2O_3 , la pirrotite Fe_{1-x}S .

Cristalli ferri-magnetici

E' una categoria di materiali in cui i momenti magnetici degli atomi sono opposti, ma differiscono per numero e intensità: allineamento antiparallelo. C'è quindi una debole magnetizzazione. Il loro comportamento in un campo magnetico è come quello dei ferromagnetici.



Materiali ferri-magnetici: contengono ioni diversi come, ad es. Fe^{2+} and Fe^{3+} ; i granati, es. $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, dove solo gli ioni Fe sono magnetici; gli spinelli (cosiddetti perché hanno la struttura dello spinello che è un minerale, MgAl_2O_4) di formula generale AFe_2O_4 , dove $\text{A} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$, tra cui il più noto è la magnetite Fe_3O_4 ; le ferriti, che sono di fatto spinelli.

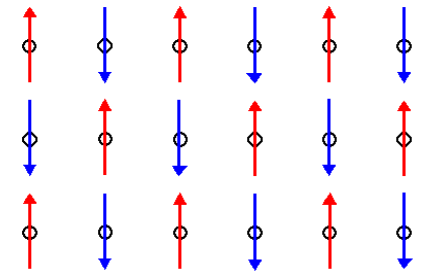
Questi materiali sono tutti cubici, le ferriti possono essere anche esagonali.

Usi. Il ferro è applicato nei motori e trasformatori. Per i dischetti e nastri registratori si usa $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, che è uno spinello con struttura difettiva. Per le video-cassette $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ addizionato di CoFe_2O_4 . Per l'elettronica di alta frequenza una ferrite MnZn_2O_4 . Per magneti permanenti in motori elettrici, generatori, ecc., ferriti esagonali del tipo magnetoplumbite $(\text{Pb}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

La misura della magnetizzazione residua nelle rocce permette di seguire e ricostruire i cambiamenti del campo magnetico terrestre e i moti delle grandi masse geologiche.

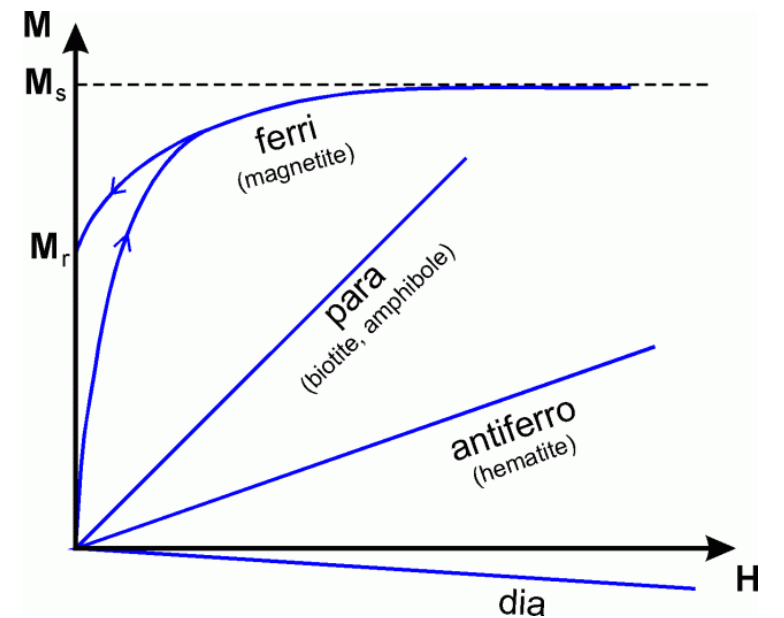
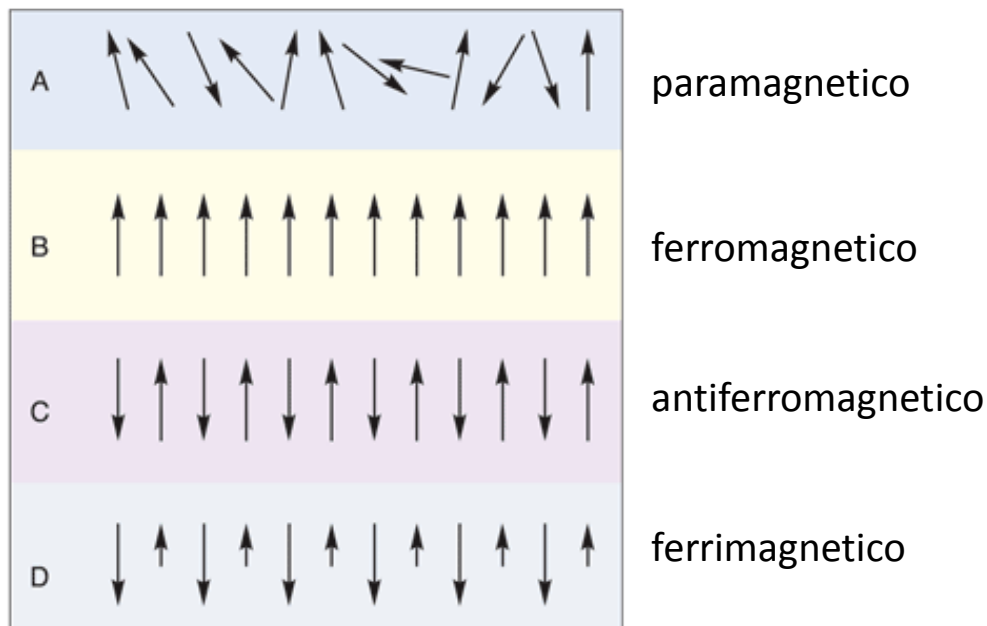
Cristalli antiferromagnetici

sono quelli in cui i momenti magnetici elementari di ioni o domini vicini assumono spontaneamente, a basse temperature, un orientamento opposto o antiparallelo, cosicché i reciproci momenti magnetici si compensano l'un l'altro.



Il riscaldamento sconvolge l'orientamento antiparallelo che scompare del tutto al di sopra di una temperatura, detta di Néel. Antiferromagnetici sono i metalli di transizione e i loro ossidi come MnO , NiO , Fe_2O_3 (ematite), leghe di Fe-Mn.

Riassumendo le proprietà magnetiche:



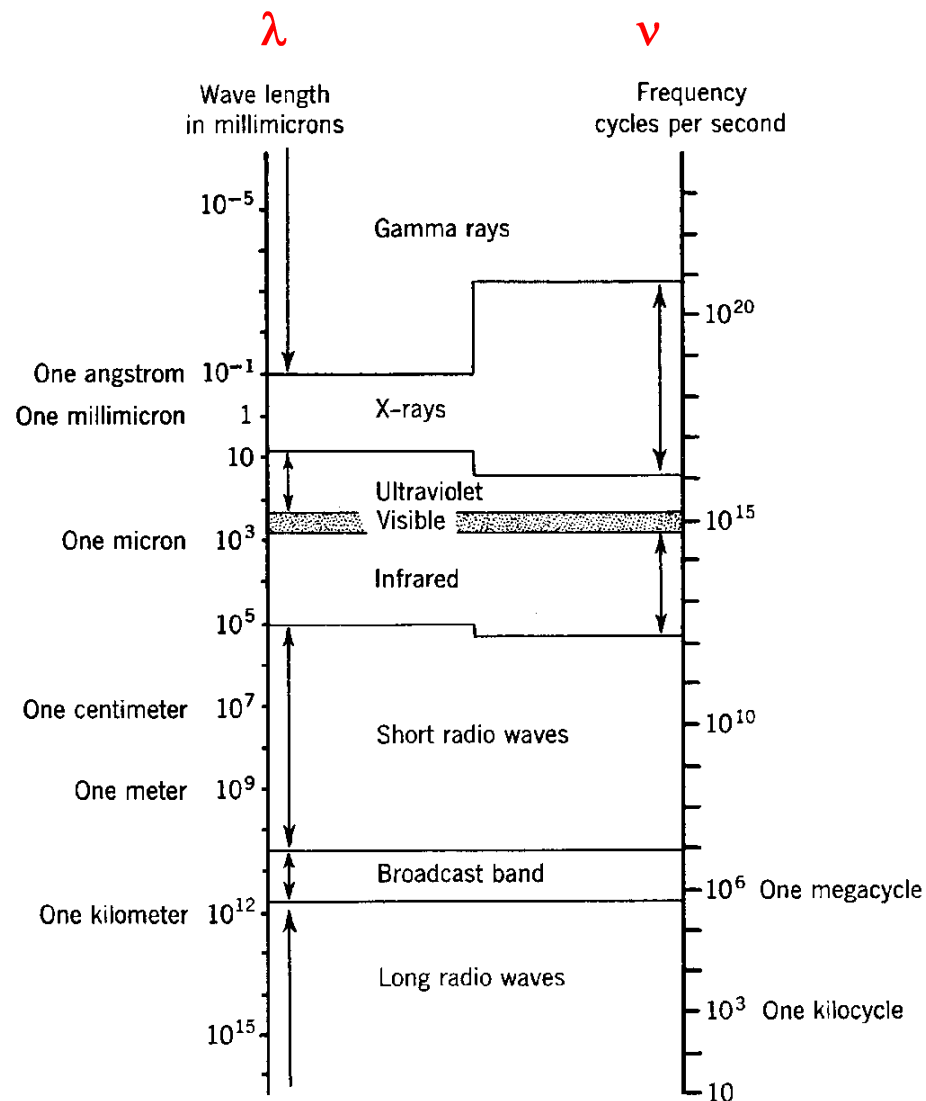
M , momento magnetico; H , campo magnetico

Proprietà ottiche

Lo studio delle proprietà ottiche dei cristalli, in particolare dei minerali, è indispensabile perché su queste proprietà si basa un metodo veloce (e poco costoso) per il riconoscimento dei minerali sia isolati sia inclusi in una roccia, e quindi anche per stabilire composizione mineralogica, natura, proprietà ed eventualmente modalità di genesi della roccia stessa. Lo strumento utilizzato è il microscopio da mineralogia, che differisce da quello per biologia per il corredo di alcuni accessori.

Lo studio delle proprietà ottiche viene limitato alle radiazioni luminose, che sono una porzione molto ristretta dello spettro delle radiazioni elettromagnetiche, precisamente tra circa 4000 Å (= 400 nm) e 7800 Å (= 780 nm). Queste radiazioni sono percepite dall'occhio umano come colore, che appare diverso secondo la lunghezza d'onda λ della radiazione. A ogni colore corrisponde in realtà non una lunghezza d'onda, ma una banda di λ dal violetto al rosso (v. tabella).

In questa sezione delle proprietà ottiche si prenderanno in considerazione unicamente rifrazione e birifrazione. La trattazione di altre proprietà – colore, assorbimento, pleocroismo, attività ottica – e lo studio al microscopio ottico dei cristalli sono rinviati a una sezione successiva.



Spettro delle radiazioni elettromagnetiche (si noti: la scala è logaritmica).
La luce ne è una piccolissima porzione (tratto ombreggiato).

Colore corrispondente alle lunghezze d'onda delle radiazioni visibili (in realtà si tratta di bande di λ).

Colore	Intervallo (nm)	Valore medio (nm)
Violetto	390-430	410
Indaco	430-460	445
Blu	460-500	480
Verde	500-570	535
Giallo	570-590	580
Arancione	590-650	620
Rosso	650-780	715

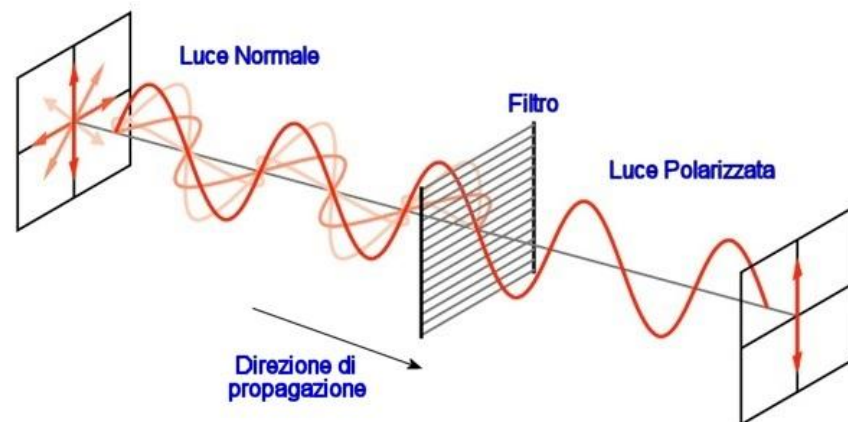
Luce naturale e luce polarizzata

Luce naturale o non polarizzata: la vibrazione del vettore elettrico avviene in un qualunque piano passante per la direzione di propagazione (direzione di propagazione e direzione di vibrazione sono perpendicolari). Esempio: la luce solare.

Luce polarizzata rettilinearmente: se vibra sempre nello stesso e unico piano, cioè nel piano che contiene direzione di vibrazione e direzione di propagazione.

Ci sono anche luci polarizzate circolarmente e luci polarizzate ellitticamente.

Si può ottenere luce polarizzata linearmente interponendo sul cammino di luce naturale un filtro, detto **polarizzatore**, costituito da uno strato di macromolecole organiche iso-orientate (cloruro di polivinile e iodio; solfato di iodochinina). Lo strato lascia passare solo le radiazioni che vibrano nel piano perpendicolare alla direzione di allungamento delle catene, e assorbe tutte le altre. Funzionano così le lenti note come **polaroid**.



Riflessione e rifrazione

Quando un fascio di luce monocromatica incide sulla superficie di separazione di due mezzi, una parte viene riflessa, una parte diffusa, una parte rifratta, ed un'altra assorbita.

Se la luce è policromatica, può essere anche dispersa. L'intensità di questi fenomeni dipende dalla natura del materiale, dallo stato della superficie e dall'angolo di incidenza.

Se il materiale è isotropo, incolore, trasparente e liscio, come ad es. una lamina di vetro, assorbimento e diffusione sono trascurabili. La luce viene riflessa e rifratta secondo le note leggi della riflessione e della rifrazione:

per la **riflessione**: l'angolo di riflessione r' è uguale all'angolo di incidenza i

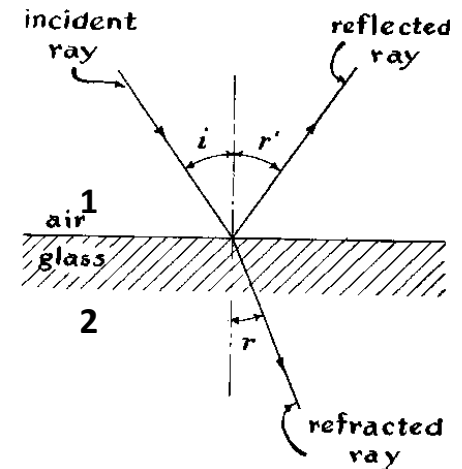
$$i = r'$$

per la **rifrazione**: passando da un mezzo ad un altro, il raggio cambia di direzione e forma un angolo r con la normale alla superficie di separazione.

Tra angolo di incidenza i e angolo di rifrazione r vale la relazione (legge di Snell-Cartesio)

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n_{12} = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{Per luce monocromatica, cioè di una sola } \lambda)$$

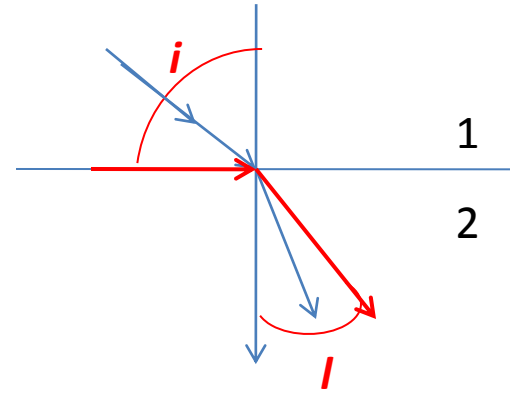
dove $n_1 = c/V_1$; $n_2 = c/V_2$ sono gli indici di rifrazione dei mezzi 1, 2 rispetto al vuoto;
 c la velocità della luce nel vuoto; V_1 e V_2 la velocità della luce nei mezzi 1 e 2,
rispettivamente; n_{12} , indice di rifrazione del mezzo 2 (il vetro) rispetto al mezzo 1 (aria).



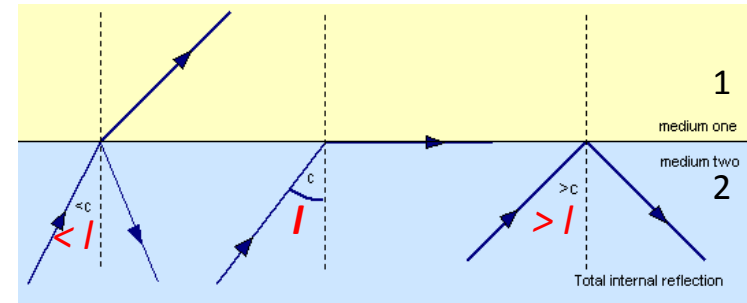
Quando l'angolo di incidenza i è di 90° , allora $\sin i = 1$.
L'angolo di rifrazione corrispondente assume il valore massimo e viene detto **angolo limite l** , dato da

$$\sin l = 1/n_{12}$$

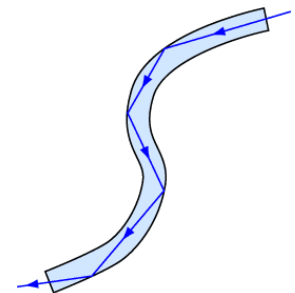
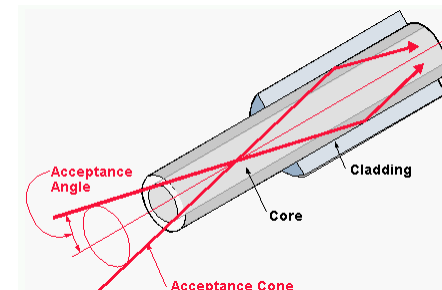
Il termine di angolo limite è giustificato dal fatto che, se si inverte il cammino dei raggi, cioè si fanno passare dal mezzo otticamente più denso (n_2) in quello meno denso (n_1), i raggi che incidono sulla superficie di separazione con un angolo maggiore di l non possono essere rifratti nel mezzo 1, ma sono riflessi totalmente.



Qui di fianco è riassunta la situazione: se dal mezzo 2 il raggio incide con angolo $< l$, viene in parte riflesso e in parte rifratto. Se incide con angolo $= l$, corre parallelo alla superficie. Se con angolo $> l$, il raggio viene riflesso totalmente.



Il fenomeno della **riflessione totale** è sfruttato nelle fibre ottiche, costituite da minuscoli cilindri trasparenti di vetro di silice o di plastica, rivestiti di materiale con indice di rifrazione minore. Funzionano come guida d'onde, sono usate nelle telecomunicazioni, nell'illuminazione, ecc.



Fibre ottiche

Ecco alcuni valori dell'indice di rifrazione.

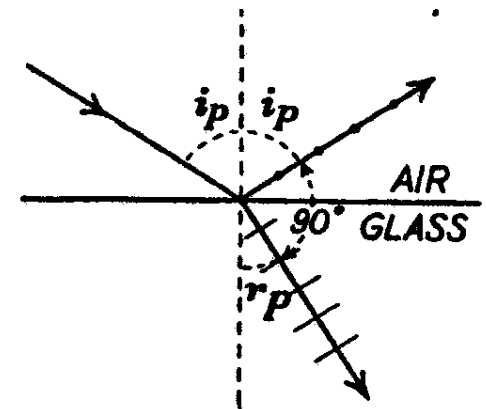
N.B. Poiché il valore dell'indice di rifrazione n dipende dalla lunghezza d'onda, i valori dati di n si riferiscono a $\lambda = 589 \text{ nm}$, che è la lunghezza d'onda della luce gialla del sodio.

aria	1.00029	fluorite	1.433	vetro	1.5-1.9
acqua	1.33	glicerina	1.47	salgemma	1.54
etanolo	1.36	leucite	1.50	diamante	2.42

Tutte le sostanze della tabella sono o amorfe o cubiche, e sono monorifrangenti, cioè caratterizzate da un solo valore dell'indice di rifrazione.

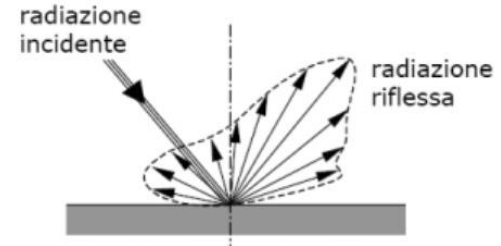
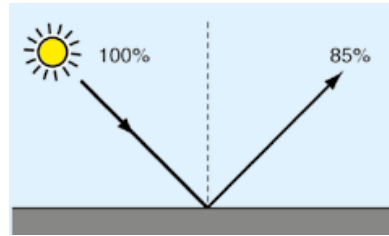
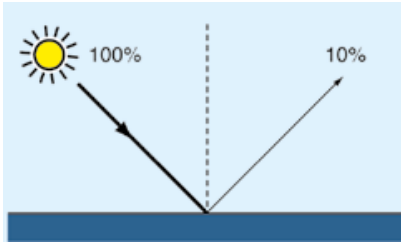
La luce riflessa e la luce rifratta sono parzialmente polarizzate in piani perpendicolari. La polarizzazione è massima quando raggio riflesso e raggio rifratto formano un angolo di 90° (legge di Brewster).

Se il materiale è trasparente e appare colorato, ciò significa che alcune radiazioni sono assorbite in grado maggiore o minore, mentre le altre sono trasmesse più o meno integralmente.



La luce rifratta vibra nel piano di incidenza (che corrisponde al piano del foglio), la luce riflessa nel piano perpendicolare

Se il materiale è opaco e colorato, la luce è assorbita selettivamente e bassa è la percentuale di luce riflessa. Se invece la superficie è metallica e liscia, la percentuale di luce riflessa è molto alta. Se la superficie è ruvida, la luce viene diffusa, rinviata cioè in tutte le direzioni con intensità diversa.

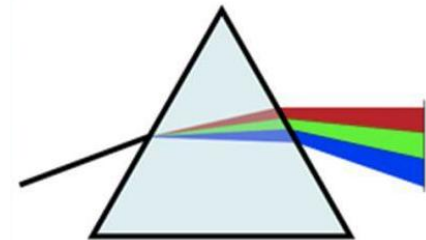


Dispersione

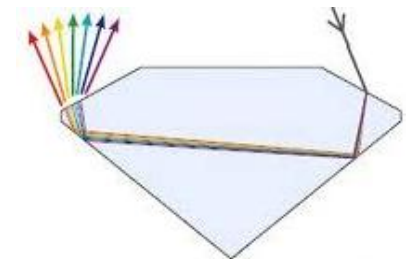
L'indice di rifrazione n , come s'è detto più sopra, dipende dalla lunghezza d'onda λ della radiazione. E' il fenomeno della **dispersione**, ben visibile quando si fa cadere luce bianca su un prisma: essa viene risolta nelle sue componenti.

La relazione tra n e λ è espressa dalla formula empirica di Cauchy:

$$n(\lambda) = B + \frac{C}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^4} + \dots, \quad B, C, D, \text{ coefficienti propri di ogni materiale}$$



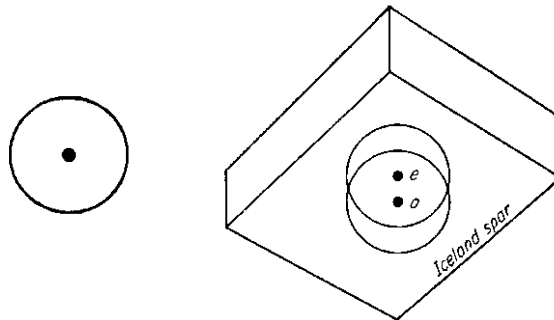
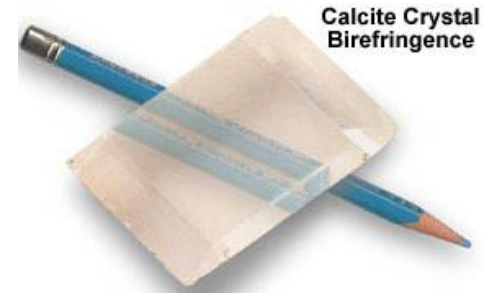
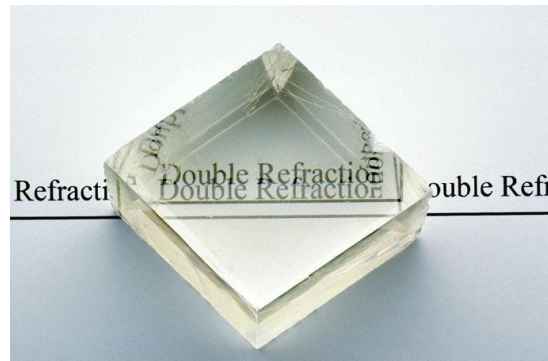
E' al fenomeno della dispersione oltre che all'alto valore di $n = 2.417$ che il diamante deve la sua fama e valorizzazione come gemma.



La birifrazione

Prendiamo un romboedro di sfaldatura di calcite, CaCO_3 , della varietà spato di Islanda, che è incolore e trasparente, e poniamolo su un oggetto: si vedranno due immagini dell'oggetto.

E' il fenomeno della **birifrazione**.



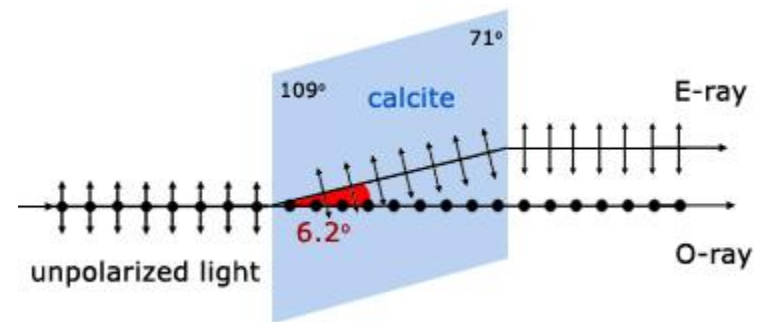
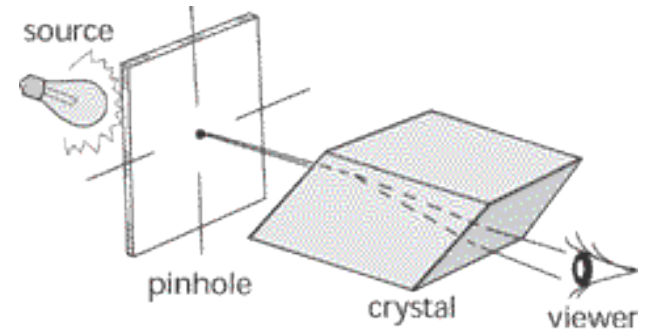
Si formano dunque due immagini.
In altre parole, il raggio incidente si sdoppia in due altri
che si propagano nel cristallo.

Che proprietà hanno questi due raggi?

Per semplicità consideriamo l'incidenza di luce
naturale ortogonalmente a una faccia del
romboedro. Si vede che un raggio si propaga nella
stessa direzione del raggio incidente, e viene detto
ordinario, l'altro in direzione inclinata è detto
straordinario.

Se si osservano le due immagini con un polarizzatore, si constata che i due raggi
sono polarizzati linearmente in due piani perpendicolari: quello straordinario vibra nel
piano di incidenza (che contiene la direzione di propagazione e di vibrazione), quello
ordinario nel piano normale a questo.

Emergendo dalla lamina, i due raggi si propagano in direzioni parallele tra di loro,
vibrando su piani perpendicolari.



Come si può spiegare la formazione di due immagini?

Immaginiamo di porre in un cristallo di calcite una sorgente puntiforme di luce. I raggi che se ne dipartono si propagano nel cristallo in tutte le direzioni: il raggio detto **ordinario** viaggia con la stessa velocità in tutte le direzioni e nell'unità di tempo (ad es. un secondo) si porta su una superficie sferica di raggio v_o , velocità del raggio ordinario.

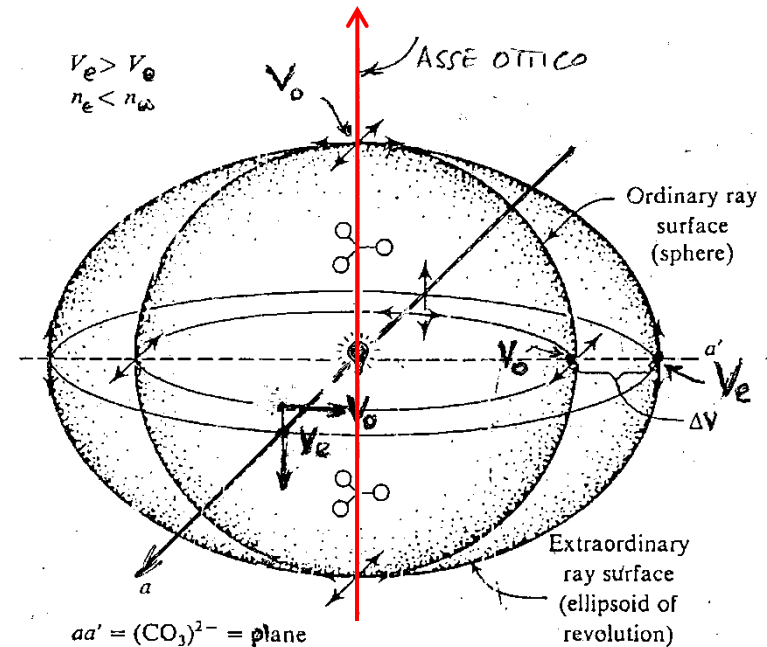
Il raggio **straordinario** invece viaggia con velocità che dipende dalla direzione, e nell'unità di tempo si porta su una superficie ellissoidale, che è un ellissoide di rivoluzione, i cui semiassi sono v_o e v_e , velocità massima del raggio straordinario.

Sfera ed ellissoide sono tangenti in due punti diametralmente opposti.

La retta che li unisce è la direzione lungo cui i due raggi viaggiano con la stessa velocità, ossia lungo questa direzione non c'è birifrazione, ma solo rifrazione.

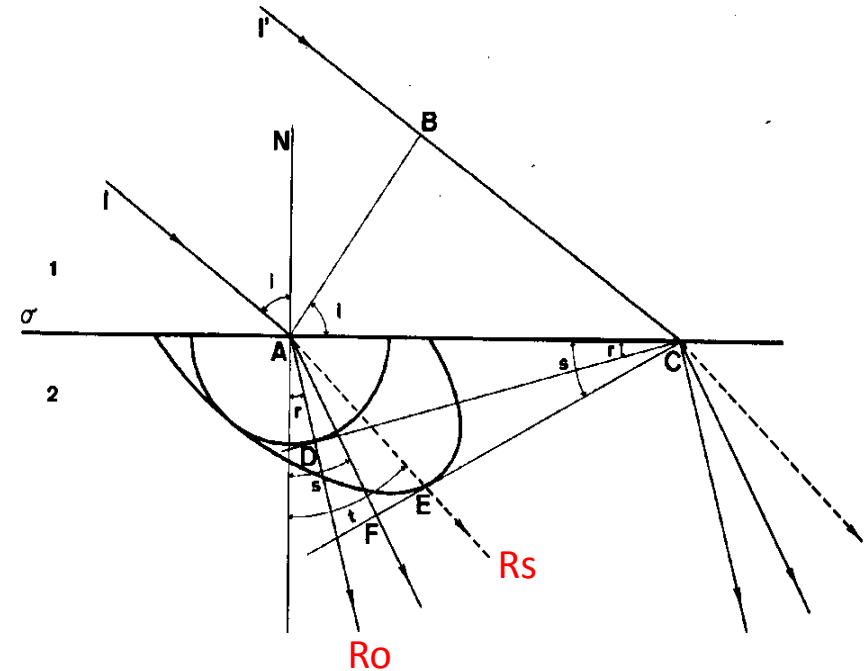
Viene detta **asse ottico**.

Sfera e ellissoide costituiscono quella che si chiama la **superficie dei raggi**, luogo dei punti raggiunti dal fenomeno luminoso nell'unità di tempo.



La superficie dei raggi consente di ricavare la direzione di propagazione dei raggi ordinario e straordinario mediante la **costruzione di Huygens** (1690), secondo cui ogni punto di una superficie raggiunto dal fenomeno luminoso diventa a sua volta origine di altre onde luminose.

Il mezzo 1 sia l'aria, il mezzo 2 un cristallo di calcite, di cui è nota l'orientazione della superficie dei raggi. Un fascio di luce parallela II' incide sulla superficie σ sotto l'angolo i . AB è il **fronte d'onda**, cioè il luogo dei punti che vibrano in concordanza di fase. Il punto A colpito dal raggio I diventa origine di un moto luminoso che si porta sulla sfera e sull'ellissoide – nel disegno c'è la sezione, che è un cerchio e un'ellisse.



Nello stesso intervallo di tempo il raggio I' si porta in C . Tutti i raggi compresi tra I e I' a partire dal punto A si portano su cerchi ed ellissi di dimensioni via via decrescenti a mano a mano che ci si avvicina al punto C .

L'involuppo di tutti i cerchi è dato dalla semiretta CD che si ottiene tracciando la tangente al cerchio dal punto C . CD rappresenta il fronte d'onda del raggio ordinario, e la semiretta AD la direzione del raggio ordinario, Ro .

L'involuppo di tutte le ellissi è dato dalla semiretta CE, che si ottiene tracciando la tangente all'ellisse dal punto C. CE rappresenta il fronte d'onda del raggio straordinario. La normale a questo fronte d'onda AF dà la direzione dei punti che vibrano in concordanza di fase, cioè la direzione dell'onda piana straordinaria associata al raggio straordinario.

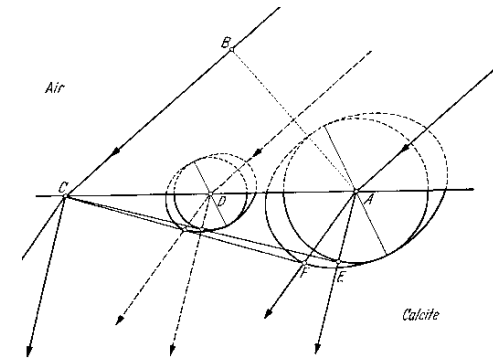
La direzione del raggio straordinario, R_s , è data dal semiretta AE che congiunge il punto A con il punto E di tangenza sull'ellisse. Questo perché l'energia luminosa - che è quella che impressiona la retina - è trasportata dal raggio e non dall'onda. La velocità in una direzione qualunque ha un valore v' compreso tra v_o e v_e .

La superficie dei raggi della calcite è dunque una superficie a due falde costituita da una sfera e da un ellissoide.

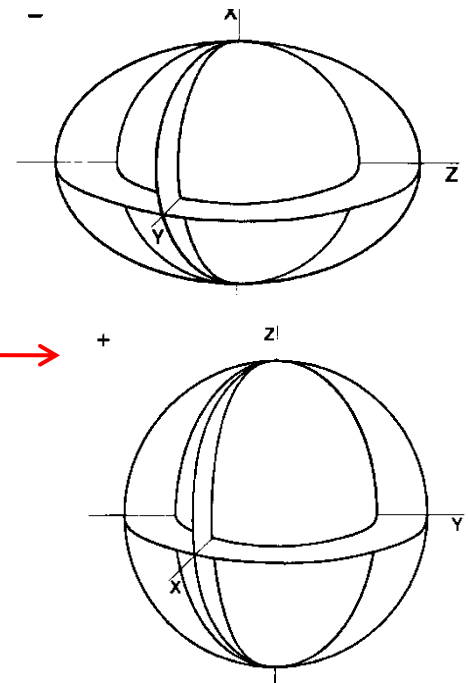
La forma è schiacciata perché la velocità del raggio ordinario v_o è inferiore a quella del raggio straordinario v_e . In questo caso si dice che il cristallo è otticamente negativo ($v_o < v_e$).

Se invece è ($v_o > v_e$), il cristallo si dice otticamente positivo e la forma è allungata.

La birifrazione non è esclusiva della calcite, ma è una proprietà di tutti i cristalli, eccetto quelli del sistema cubico. Essa è visibile quasi solo nella calcite per la forte differenza tra v_o e v_e .



Due onde elementari generate dai punti A e D



Cristalli uniassici

Esaminando la simmetria della superficie dei raggi, si può constatare che è rispettato il principio di Neumann, perché essa è compatibile con la simmetria cristallografica della calcite che appartiene al sistema trigonale, classe $\bar{3}m$.

Inoltre l'asse ottico, che è direzione di isotropia ottica, coincide per ragioni di simmetria con l'asse di rotazione di ordine 3, cioè la trigira.

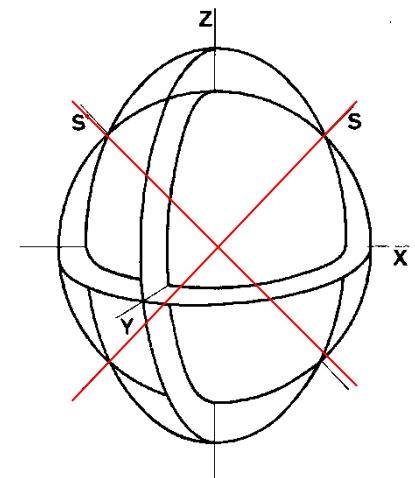
Questo tipo di superficie dei raggi è comune a tutti i cristalli dei sistemi trigonale, tetragonale ed esagonale. I cristalli di questi sistemi sono anche detti **uniassici** perché caratterizzati da un solo asse ottico, che coincide con l'asse di rotazione di ordine maggiore ($n = 3, 4, 6$).

Cristalli biassici

La superficie dei raggi dei cristalli dei sistemi orto-rombico, monoclinico e triclinico è più complicata. E' sempre una superficie a due falde, ma nessuna di queste è un ellissoide, né tanto meno una sfera.

Le due falde si incontrano in quattro depressioni. Le direzioni che congiungono i punti di contatto opposti sono gli assi ottici: lungo queste due direzioni i raggi viaggiano con la stessa velocità. Di qui la denominazione di cristalli **biassici**.

Entrambi i raggi sono straordinari, cioè cambiano di velocità con la direzione di propagazione.



Assi ottici

Cristalli cubici (e sostanze amorfe) → mezzi otticamente isotropi

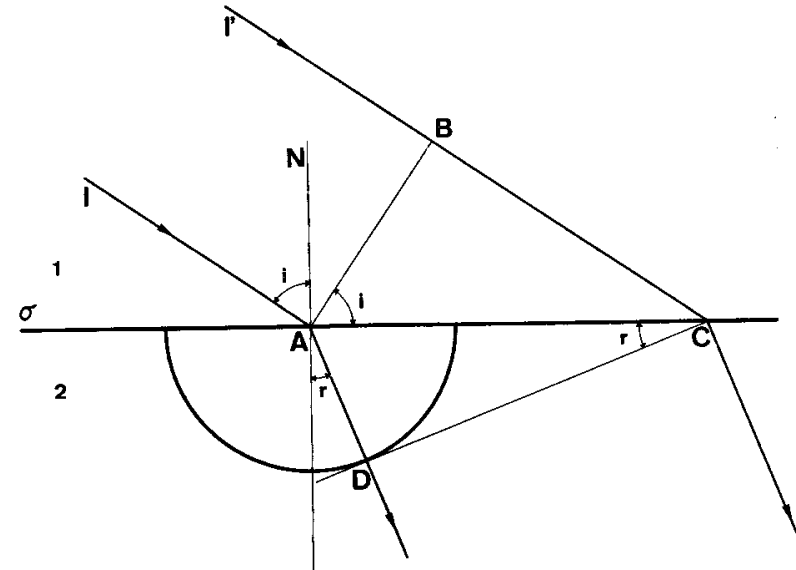
Per l'elevata simmetria i cristalli appartenenti al sistema cubico non presentano birifrazione, ma solo rifrazione, quindi c'è un solo raggio che viaggia con la stessa velocità in tutte le direzioni. La superficie dei raggi è dunque una sfera. Questo vale anche per tutte le sostanze amorfe (solide, liquide, gassose).

Per ricavare la direzione dei raggi rifratti, si ricorre alla **costruzione di Huygens**, che in questo caso è più semplice perché si ha a che fare con una sfera.

AB è il fronte d'onda dei raggi incidenti sotto l'angolo i sulla superficie di separazione dei due mezzi. Il nuovo fronte d'onda che si genera nel mezzo 2 è CD, che si ottiene tirando da C la tangente al cerchio in D. La direzione del raggio rifratto è data dalla semiretta AD, che è anche la direzione del nuovo fronte d'onda. La velocità di propagazione nel mezzo 1 sia V_1 , nel mezzo 2 sia V_2 , con $V_1 > V_2$.

Dal triangolo ABC si ricava $BC = AC \sin i = V_1 t$
e dal triangolo ADC $AD = AC \sin r = V_2 t$
Dividendo membro a membro, si ha
$$\sin i / \sin r = V_1 / V_2 = n_{12}$$

dove n_{12} , rapporto tra le due velocità, è l'indice di rifrazione del mezzo 2 rispetto al mezzo 1.



Riassumendo

I cristalli cubici e le sostanze amorfe sono monorifrangenti, cioè presentano solo rifrazione. I raggi luminosi si propagano in questi mezzi con la stessa velocità in qualunque direzione. Hanno quindi un solo indice di rifrazione n .

I cristalli di tutti gli altri sistemi cristallini sono birifrangenti, presentano cioè birifrazione. Un raggio che incida su questi cristalli si divide nel cristallo in due raggi che viaggiano con velocità diverse in direzioni diverse. Il fenomeno si può rappresentare plasticamente mediante la superficie dei raggi, che è una superficie a due falde. La forma di questa superficie è in relazione con la simmetria cristallografica.

Tutti i cristalli e le sostanze amorfe, purché trasparenti, si possono studiare e riconoscere con il microscopio ottico, che è uno strumento validissimo e poco costoso, indispensabile per chi si occupa dello studio di rocce e minerali. Questo è un argomento che richiede una più ampia trattazione e l'introduzione di altre più adatte superfici ottiche.



Con la breve sintetica rassegna delle principali proprietà fisiche dei cristalli si è voluto dare un'idea di alcune importanti, più comuni nozioni con cenni fugaci a possibili applicazioni, avendo tralasciato gli sviluppi teorici e applicativi più recenti e innovativi. La cristallografia è infatti una disciplina in rapida espansione e di grande avvenire, soprattutto a livello delle nanotecnologie. Ed è una disciplina che ha bisogno della chimica e della cristallografia strutturale, oltre che della matematica.