

Aspetti strutturali dei vetri

3- modelli strutturali

Giorgio F. Signorini
Università di Firenze (IT)

Corso “Materiali ceramici e vetro”
Anno Accademico 2019-20*

il materiale originale di quest’opera è riutilizzabile secondo la licenza CC-BY-SA



* ultimo aggiornamento: 28 ottobre 2019



Introduzione

- ❖ legami nei solidi
- ❖ classi di cristalli in base al tipo di legame
- ❖ modelli strutturali dei vetri

Continuous Random Network

modello a cristalliti

Random Close Packing

Bibliografia

Quesiti

Introduzione



legami nei solidi

Il modello strutturale dei vetri è correlato al tipo di legami presenti nel solido.

Anche nei cristalli le proprietà dipendono dal tipo di legami; tuttavia, sui testi di cristallografia spesso non si fa distinzione, nelle figure, tra veri **legami chimici** (covalenti, a coppie di elettroni), o semplici **distanze tra primi vicini**.

Esempi: **ZnS**, ionico/covalente; **CaF₂**, ionico;

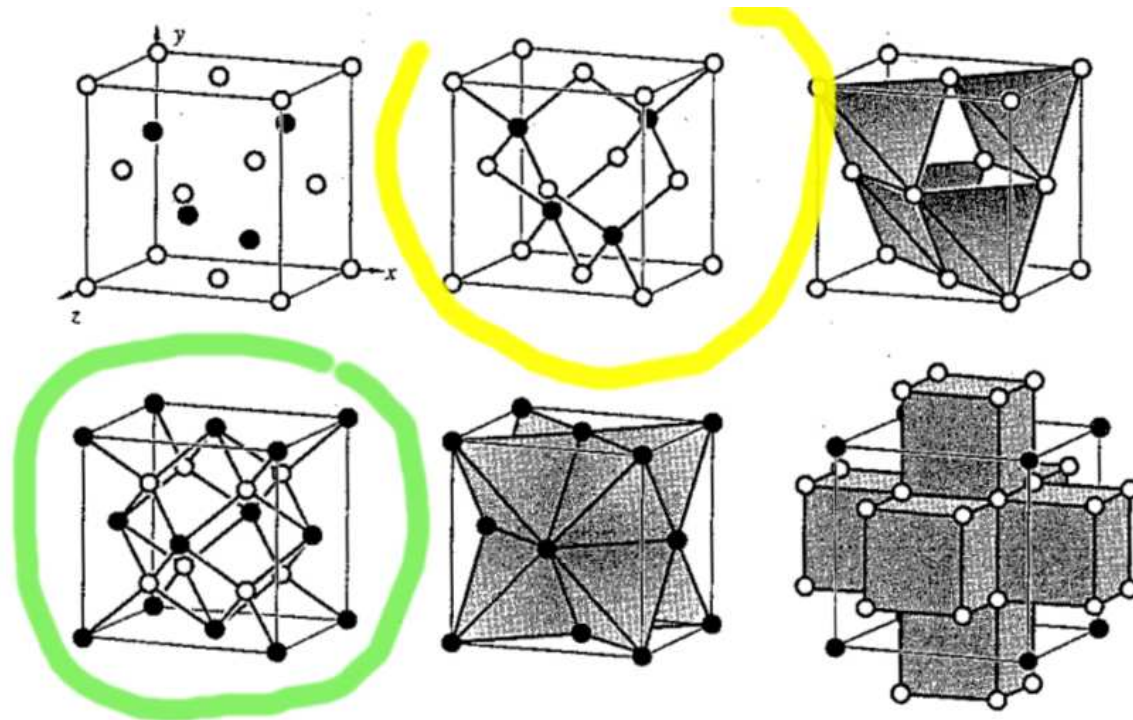


Fig. 4.8. Aspects of the structures of sphalerite, ZnS (top) and fluorite, CaF₂ (bottom). See the text for discussion.

classi di cristalli in base al tipo di legame

Ricordiamo le principali classi di cristalli in base al tipo di legame *prevalente*:

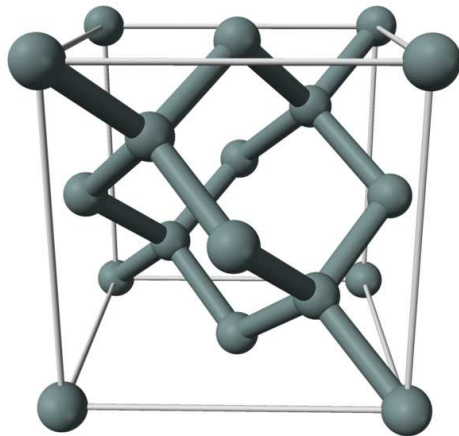
1. **covalenti**
2. **ionici**
3. **metalli**
4. **molecolari**

classi di cristalli in base al tipo di legame

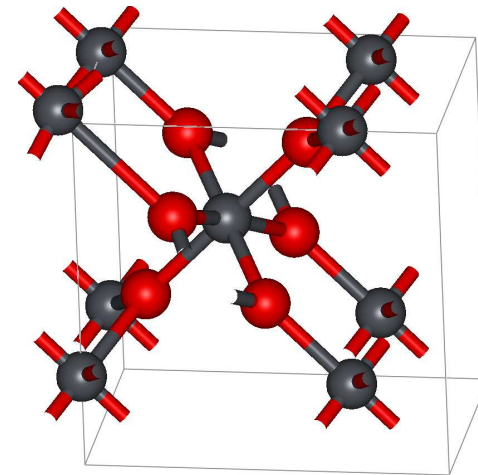
Ricordiamo le principali classi di cristalli in base al tipo di legame *prevalente*:

1. **covalenti** (es. C, Si; SiO₂, GaAs; PbO₂)

- rete di legami estesa a tutto il solido, che è come un'unica macromolecola
- numeri di coordinazione (NC) bassi (tipicamente 4; talvolta 3 o 6); legami forti e direzionali.
- proprietà: duri e altofondenti.



$C_{(diamante)}$ (NC=4)



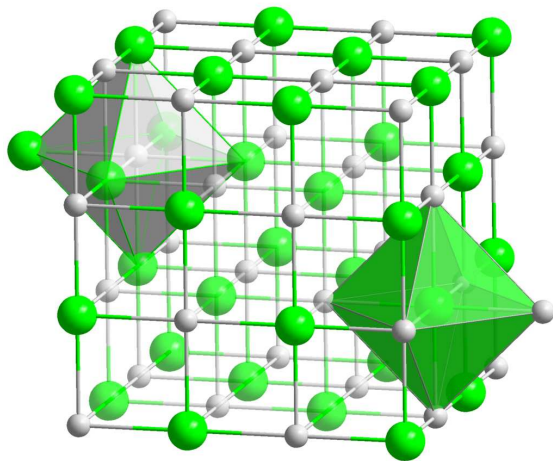
$\beta - PbO_2$ (NC=6)

classi di cristalli in base al tipo di legame

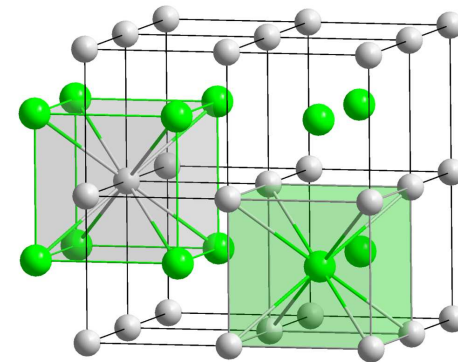
Ricordiamo le principali classi di cristalli in base al tipo di legame *prevalente*:

1. **covalenti**
2. **ionici**

- formati da ioni + e - tenuti insieme da forze elettrostatiche, sferiche e a lungo raggio.
- NC medi (*anioni intorno a un catione*), tipicamente=6; anche 4,8,9. (Catione spesso in interstizi di struttura compatta di anioni).
- proprietà: fragili e medio-fondenti



NaCl (NC=6)



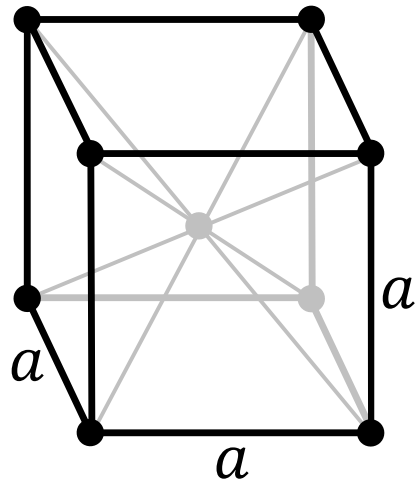
CsCl (NC=8)

classi di cristalli in base al tipo di legame

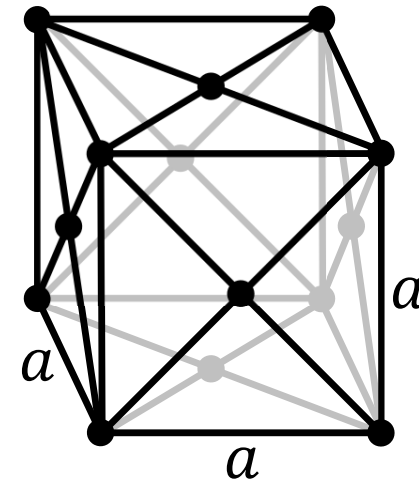
Ricordiamo le principali classi di cristalli in base al tipo di legame *prevalente*:

1. **covalenti**
2. **ionici**
3. **metalli.** (Es. Cu[fcc,12], Zn[hcp,12], Fe[bcc,8])

- i legami sono di tipo metallico, adirezionale e delocalizzato.
- NC alti (tipicamente =12; anche 8,...).
- proprietà: generalmente lavorabili e bassofondenti



Fe (bcc, NC=8)



Cu, Zn (fcc, NC=12)

classi di cristalli in base al tipo di legame

Ricordiamo le principali classi di cristalli in base al tipo di legame *prevalente*:

1. **covalenti**
2. **ionici**
3. **metalli**
4. **molecolari**

- costituiti da molecole isolate tenute insieme da forze di Van der Waals.
- NC: bassi all'interno della molecola, medio-alti tra molecole

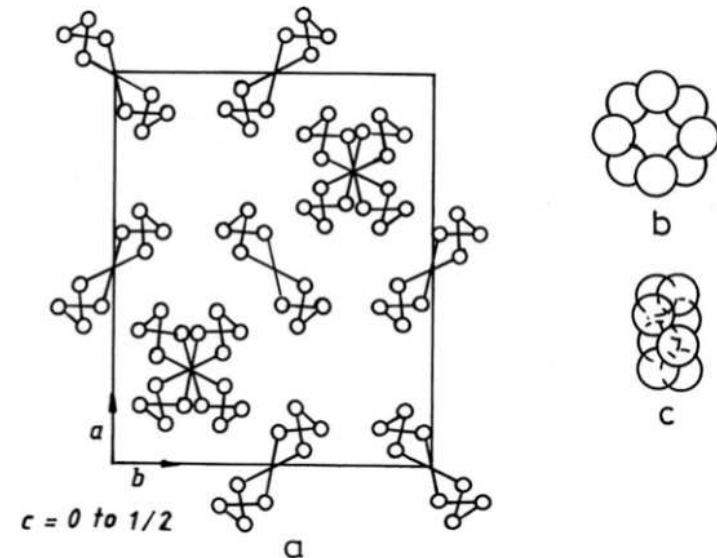
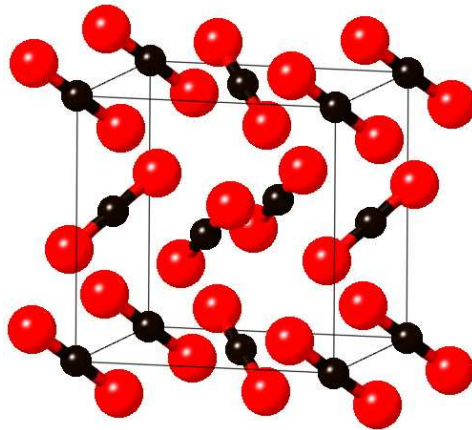


Figure 1.2. The unit cell of the orthorhombic sulphur (S₈).
a the ring packing b, c. front view and side view of the S₈ ring.

modelli strutturali dei vetri

- Nei cristalli il modello strutturale si imposta su **geometria** e **simmetria**, che sono indipendenti dal tipo di legame

modelli strutturali dei vetri

- Nei cristalli il modello strutturale si imposta su **geometria** e **simmetria**, che sono indipendenti dal tipo di legame
- Nei vetri si usano modelli strutturali diversi a seconda del tipo di legami:

modelli strutturali dei vetri

- Nei cristalli il modello strutturale si imposta su **geometria** e **simmetria**, che sono indipendenti dal tipo di legame
- Nei vetri si usano modelli strutturali diversi a seconda del tipo di legami:
 - composti **covalenti**: modello a reticolo disordinato infinito (**Continuous Random Network, CRN**)
Il solido è rappresentato da un reticolo con distanze e angoli fissi
 - proprietà del modello: NC, topologia (anelli), ...
 - teoria strutturale sulla formazione di vetri CRN: regole di Zachariasen
 - proprietà meccaniche: coordinazione media e rigidità (teoria Phillips-Thorpe)
 - ordine chimico e concentrazione di specie parzialmente legate: modelli di connettività (*bond models*)

modelli strutturali dei vetri

- Nei cristalli il modello strutturale si imposta su **geometria** e **simmetria**, che sono indipendenti dal tipo di legame
- Nei vetri si usano modelli strutturali diversi a seconda del tipo di legami:
 - composti **covalenti**: modello a reticolo disordinato infinito (**Continuous Random Network, CRN**)
Il solido è rappresentato da un reticolo con distanze e angoli fissi
 - proprietà del modello: NC, topologia (anelli), ...
 - teoria strutturale sulla formazione di vetri CRN: regole di Zachariasen
 - proprietà meccaniche: coordinazione media e rigidità (teoria Phillips-Thorpe)
 - ordine chimico e concentrazione di specie parzialmente legate: modelli di connettività (*bond models*)
 - composti **metallici** e **ionici**: modello a massimo impaccamento locale (**Random Close Packing, RCP**)
Il solido è rappresentato come un insieme di sfere dure che tendono a occupare il minore spazio possibile

modelli strutturali dei vetri

- Nei cristalli il modello strutturale si imposta su **geometria** e **simmetria**, che sono indipendenti dal tipo di legame
- Nei vetri si usano modelli strutturali diversi a seconda del tipo di legami:
 - composti **covalenti**: modello a reticolo disordinato infinito (**Continuous Random Network, CRN**)
Il solido è rappresentato da un reticolo con distanze e angoli fissi
 - proprietà del modello: NC, topologia (anelli), ...
 - teoria strutturale sulla formazione di vetri CRN: regole di Zachariasen
 - proprietà meccaniche: coordinazione media e rigidità (teoria Phillips-Thorpe)
 - ordine chimico e concentrazione di specie parzialmente legate: modelli di connettività (*bond models*)
 - composti **metallici** e **ionici**: modello a massimo impaccamento locale (**Random Close Packing, RCP**)
Il solido è rappresentato come un insieme di sfere dure che tendono a occupare il minore spazio possibile

Con lo sviluppo dei metodi computazionali (in cui il “modello” è il campo di forze), i modelli tradizionali continuano ad avere un valore come strutture limite con proprietà note.

Continuous Random Network

- ❖ CRN: il modello
- ❖ CRN monoatomico
- ❖ proprietà del modello CRN
- ❖ topologia: struttura aperta o chiusa (anelli)?
- ❖ limiti al numero di vincoli
- ❖ limiti al numero di coordinazione
- ❖ proprietà del CRN: sintesi
- ❖ confronto con struttura sperimentale; rilassamento
- ❖ CRN poliatomici
- ❖ CRN in ossidi
- ❖ CRN in ossidi: ordine chimico
- ❖ poliedri AO_n come Unità Rigide
- ❖ “isomorfismo” tra CRN di monoatomici e di ossidi
- ❖ CRN in ossidi: angolo A-O-A
- ❖ CRN in ossidi: angolo A-O-A
- ❖ CRN in ossidi: condivisione di vertici
- ❖ conclusione: modello CRN di ossidi

Continuous Random Network



CRN: il modello

- **CRN: reticolo disordinato con valori fissi di distanze e angoli tra i nodi**

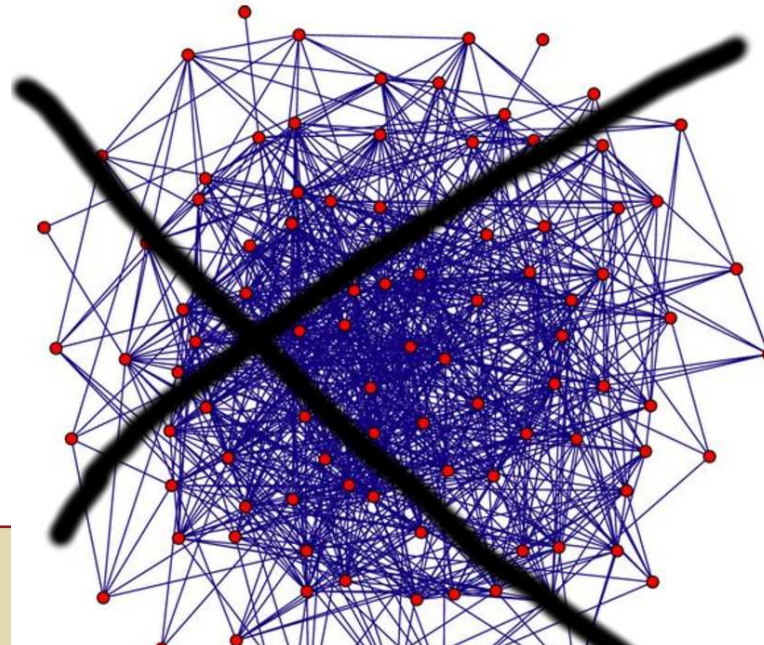
CRN: il modello

- **CRN: reticolo disordinato con valori fissi di distanze e angoli tra i nodi**

Ricordiamo che il disordine strutturale non è assoluto: non ci sono nodi distribuiti a caso nello spazio e connessi a caso tra loro!

Assunzioni implicite, dettate dalla fisica del sistema:

- distanze di legame non assumono valori qualsiasi, sono in un intervallo ristretto (dell'ordine di $\sim 0.1 \text{ nm}$)
- lo stesso per gli angoli di legame: solo valori "intermedi", $90^\circ \div 180^\circ$

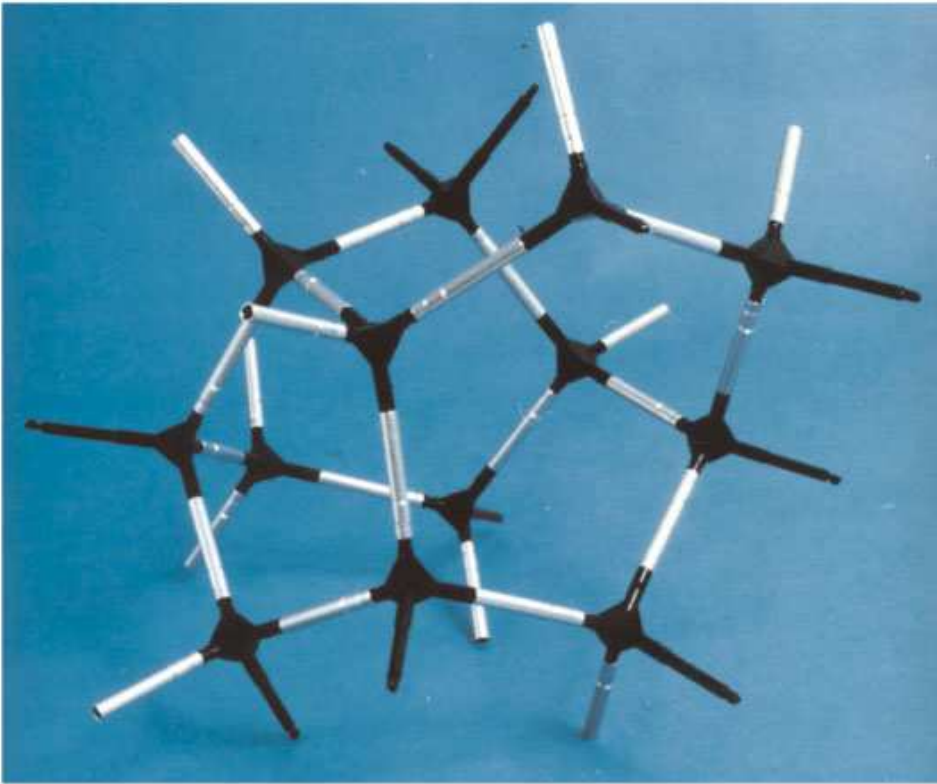


CRN monoatomico

Consideriamo per cominciare il modello più semplice di CRN:

- atomi uguali
- ciascuno forma n legami

Si può costruire un modello al calcolatore, oppure un modello “fisico”:

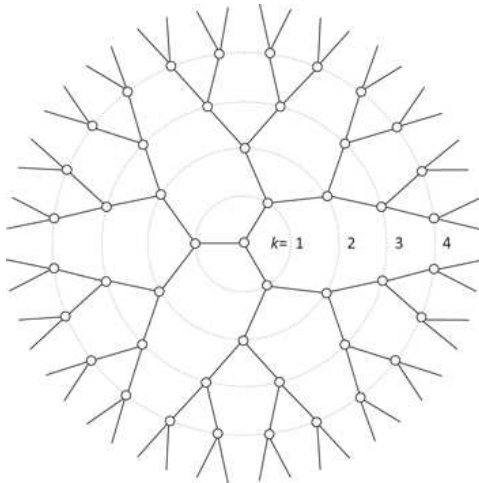


proprietà del modello CRN

1. topologia: struttura aperta o chiusa (anelli)?
2. limiti al numero di vincoli
3. limiti al numero di coordinazione

topologia: struttura aperta o chiusa (anelli)?

- In teoria, è sempre possibile costruire una struttura infinita “aperta” (senza anelli); ma questa non ha senso fisico¹
 - In un reticolo aperto, cioè ad albero (“reticolo di Bethe”), il numero di atomi *terminali* crescerebbe esponenzialmente con l’ordine di ramificazione k :



Si può dimostrare che procedendo verso l'esterno ($k \rightarrow \infty$) il rapporto

$$\frac{\text{no. atomi terminali}}{\text{no. altri atomi}} \rightarrow n - 2$$

cioè il numero di atomi terminali è trascurabile rispetto al numero di quelli massivi solo per $n = 2$ (catena!)

- Inoltre, le ramificazioni si avvolgerebbero su sé stesse riempiendo lo spazio
- **Nella realtà si hanno strutture chiuse, con anelli**

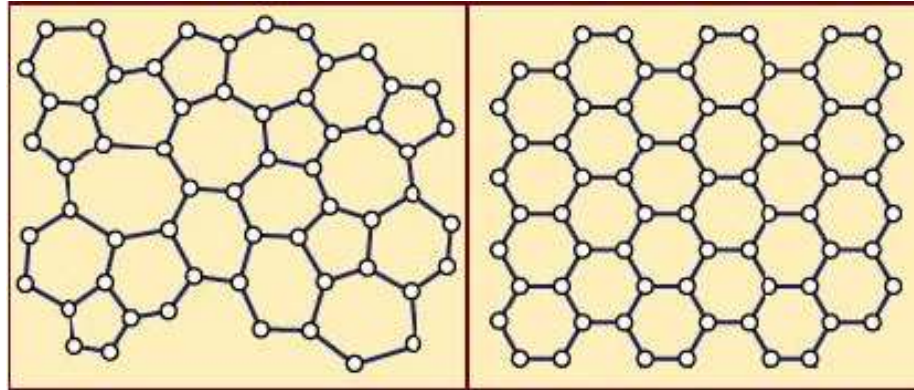
¹strutture chimiche *finite* con questa topologia esistono: sono le molecole dei cosiddetti *dendrimeri*

limiti al numero di vincoli

- **in strutture chiuse, con $n \geq 3$, non è possibile assegnare arbitrariamente un valore a tutte le distanze e tutti gli angoli di legame**

Infatti il numero di vincoli supera quello dei gradi di libertà (3 per atomo).

Ad esempio, per $n = 3$: se si fissano, per ogni atomo, 2 distanze e 2 angoli (che contribuiscono per 3 vincoli per atomo, perché ogni distanza è comune a due atomi), i rimanenti vincoli (1 distanza e 1 angolo) sono determinati dalla geometria, non possono essere scelti

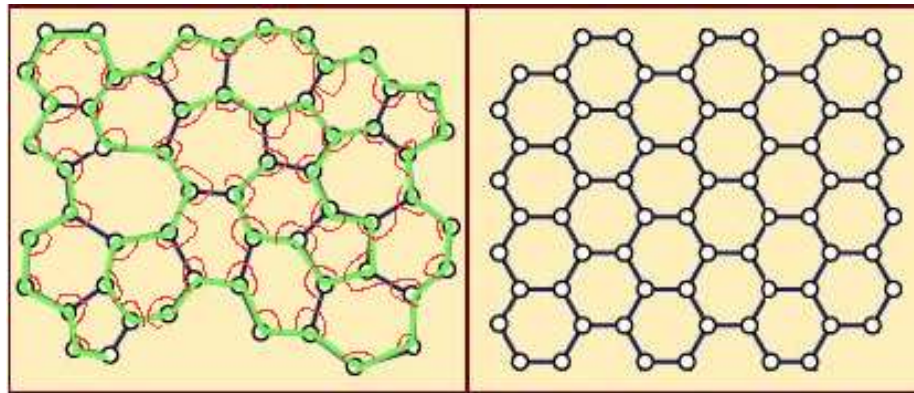


limiti al numero di vincoli

- in strutture chiuse, con $n \geq 3$, non è possibile assegnare arbitrariamente un valore a tutte le distanze e tutti gli angoli di legame

Infatti il numero di vincoli supera quello dei gradi di libertà (3 per atomo).

Ad esempio, per $n = 3$: se si fissano, per ogni atomo, 2 distanze e 2 angoli (che contribuiscono per 3 vincoli per atomo, perché ogni distanza è comune a due atomi), i rimanenti vincoli (1 distanza e 1 angolo) sono determinati dalla geometria, non possono essere scelti

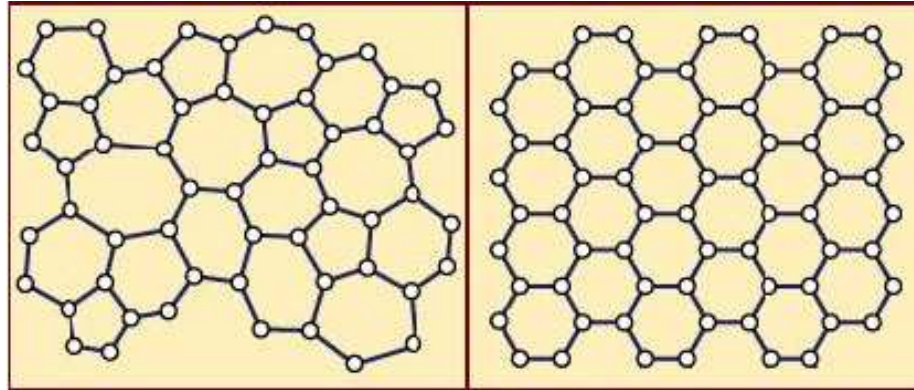


limiti al numero di vincoli

- **in strutture chiuse, con $n \geq 3$, non è possibile assegnare arbitrariamente un valore a tutte le distanze e tutti gli angoli di legame**

Infatti il numero di vincoli supera quello dei gradi di libertà (3 per atomo).

Ad esempio, per $n = 3$: se si fissano, per ogni atomo, 2 distanze e 2 angoli (che contribuiscono per 3 vincoli per atomo, perché ogni distanza è comune a due atomi), i rimanenti vincoli (1 distanza e 1 angolo) sono determinati dalla geometria, non possono essere scelti

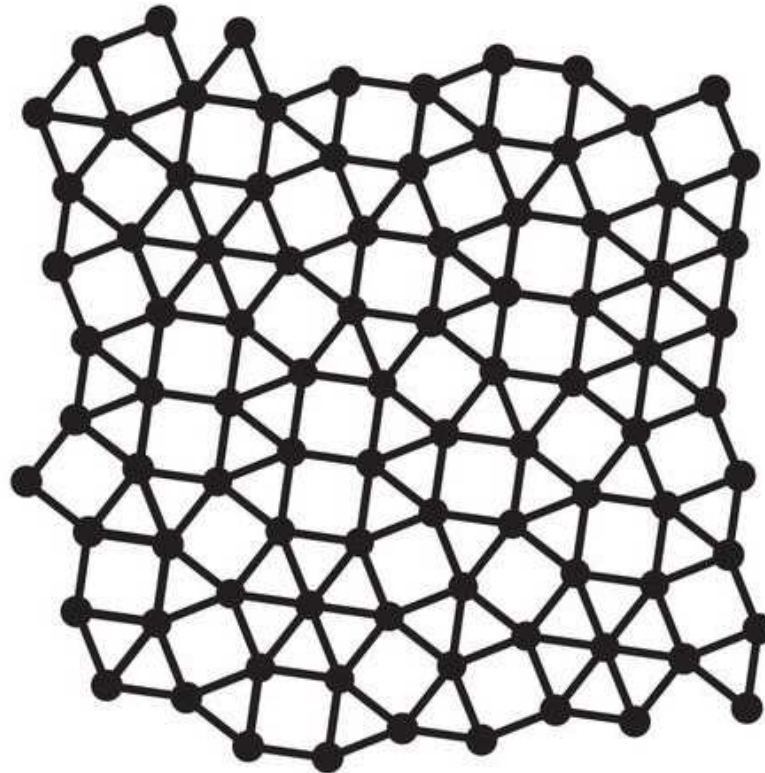


Ad esempio: **non è possibile attribuire valori di lunghezze ed angoli di legame uguali per tutti gli atomi**. Questi vincoli sono compatibili solo con particolari geometrie regolari (reticoli cristallini). Esempi: grafite ($n = 3$); diamante ($n = 4$)

limiti al numero di coordinazione

- **L'eccesso di vincoli sul numero di gradi di libertà cresce con n**

Più alto è il numero di coordinazione, maggiore è la quota di distanze ed angoli che non possono essere fissati arbitrariamente.



Quasi-cristallo (reticolo ordinato, ma privo di simmetria traslazionale) con NC=5, 6

proprietà del CRN: sintesi

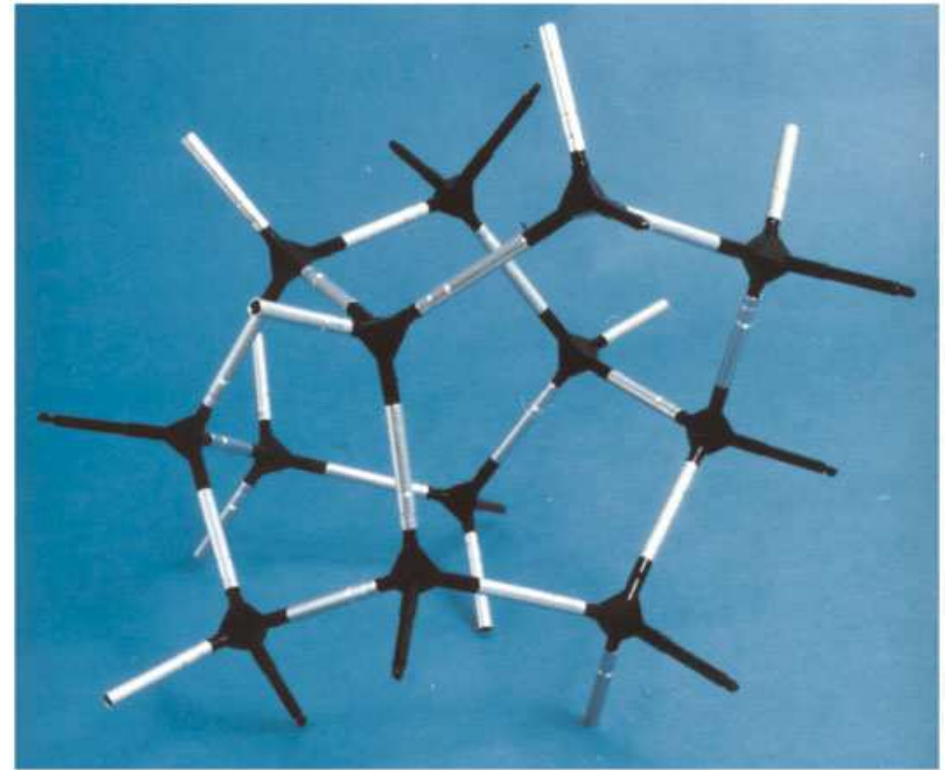
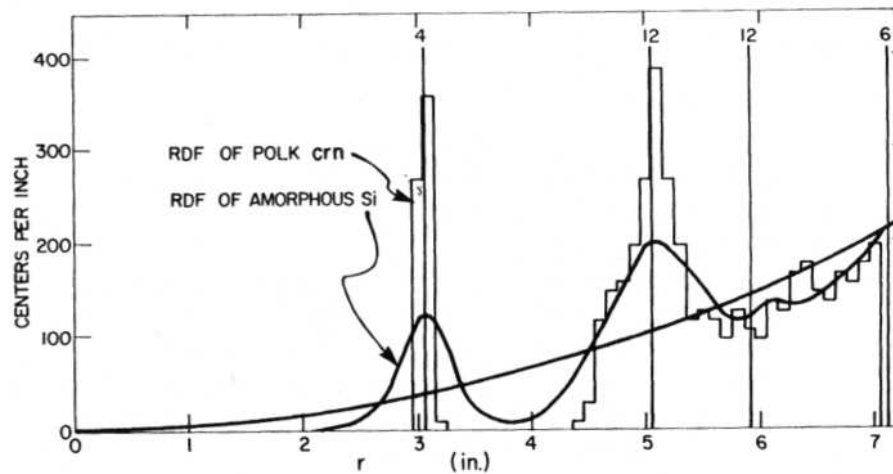
- In sintesi, **in reticoli disordinati reali:**

1. strutture chiuse, con **anelli**
2. **numero di legami n non troppo alto: 3 o 4**
(l'eccesso di vincoli sui gradi di libertà non è alto)
3. **lunghezze e (soprattutto) angoli distribuiti in un range di valori**
(per compensare i vincoli in eccesso)
 - N.B.: la deviazione da valori di equilibrio crea un eccesso di energia (“stress”)
 - lo stress creato dalla distorsione di un angolo è minore di quello creato dalla variazione di un legame
 - **non si considerano altri vincoli** (torsioni, interazioni non-legate, ...)

confronto con struttura sperimentale; rilassamento

La struttura CRN così costruita è compatibile con la $g(r)$ misurata?

Ad es. il modello fisico di Polk (1971) per Si amorfo, con lunghezze e angoli di legame fissi, è troppo rigido rispetto alla struttura sperimentale:



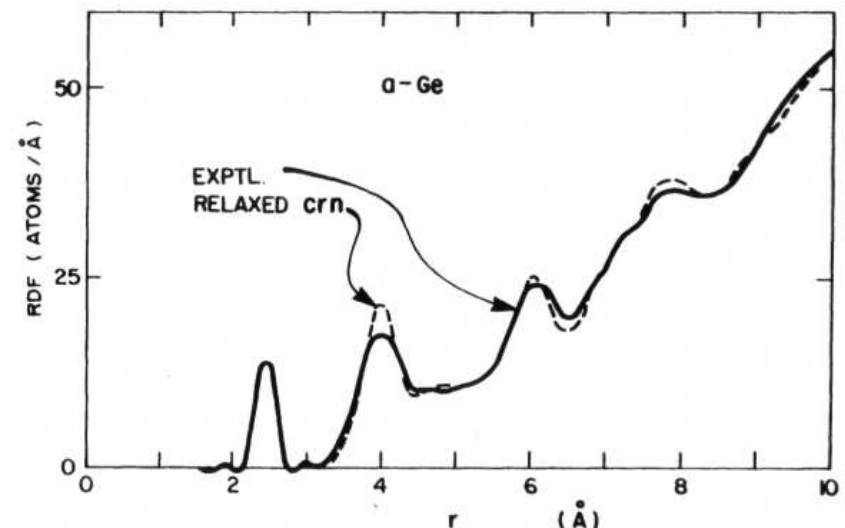
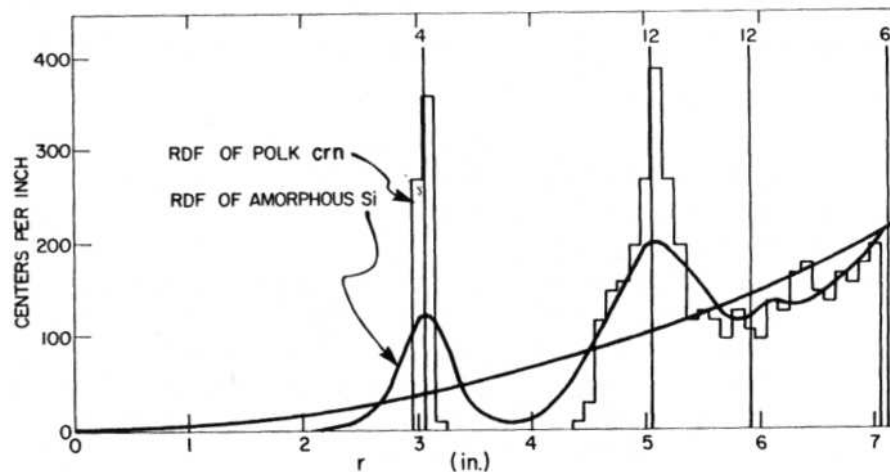
Notare che nel caso $n = 4$ i vincoli in eccesso sono 4 per atomo (v. avanti per calcolo)

confronto con struttura sperimentale; rilassamento

La struttura CRN così costruita è compatibile con la $g(r)$ misurata?

Ad es. il modello fisico di Polk (1971) per Si amorfo, con lunghezze e angoli di legame fissi, è troppo rigido rispetto alla struttura sperimentale:

Si può introdurre **tolleranza** su lunghezze e angoli di legame. Nel calcolo si può eseguire un **rilassamento**: si crea un modello con una distribuzione di valori; poi si applica un campo di forze e si lascia che la struttura si porti nel minimo dell'energia (Ge amorfo (Steinhardt et al. [17]): $\pm 1\%$ su distanze, $\pm 7^\circ$ su angoli)²:

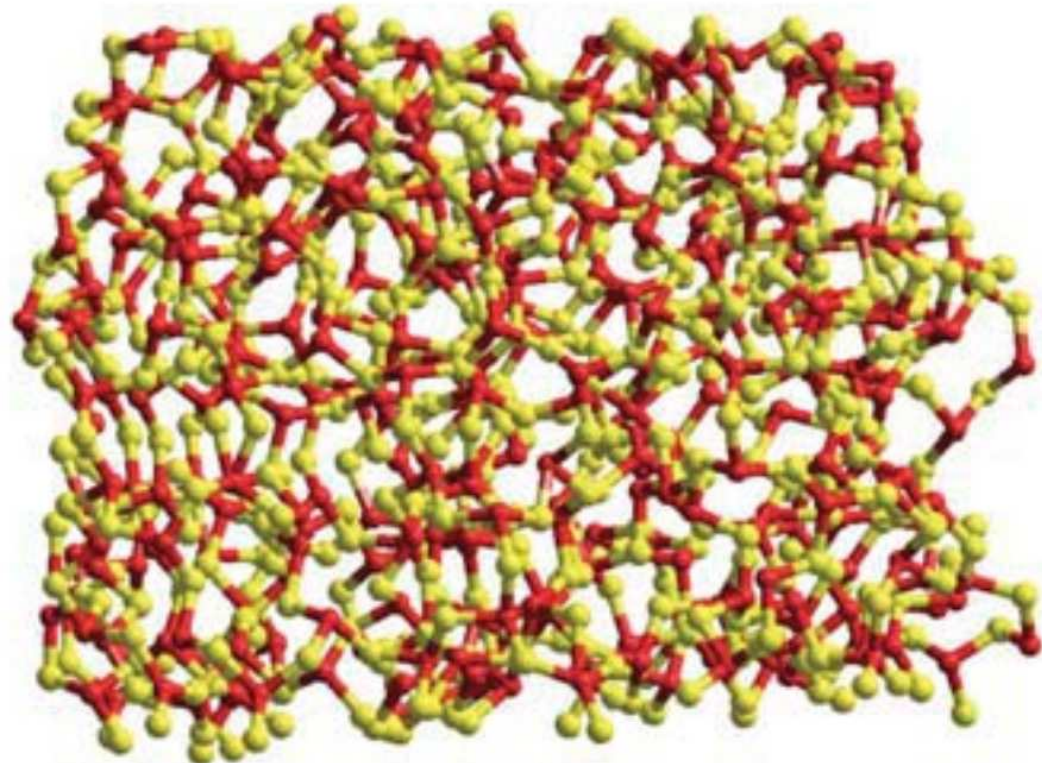
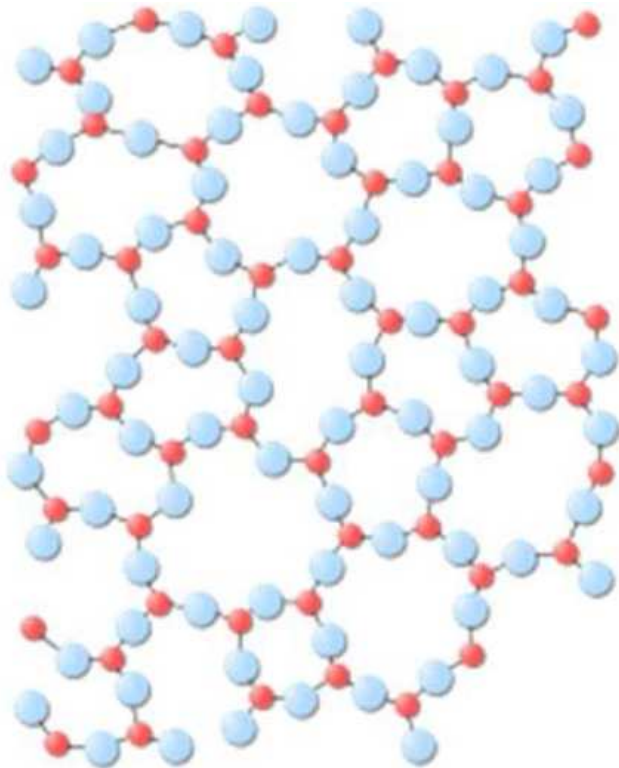


CRN poliatomici

Fin qui abbiamo considerato CRN monoatomici.

Si può formare un reticolo con **due o più tipi di atomi**, ciascuno con il proprio numero di legami.

- al posto di n si considera il *numero di legami medio*, $\langle n \rangle$
- caso tipico: gli ossidi, che contengono oltre al metallo (o nonmetallo) anche atomi di O che formano 2 legami con esso
- altri casi: calcogenuri, ad es. As_2S_3 ; fluoruri, ad es. BeF_2 ; anche non-stechiometrici



CRN in ossidi

Gli ossidi A_xO_y sono un gruppo particolare

- sono i formatori di “vetro” noti da più tempo (SiO_2 , B_2O_3 , ...)
- sono i primi per cui è stato formulato il modello CRN

Il modello CRN degli ossidi prevede un vincolo aggiuntivo, l'**ordine chimico**:
i legami sono sempre A – O (non A – A o O – O)

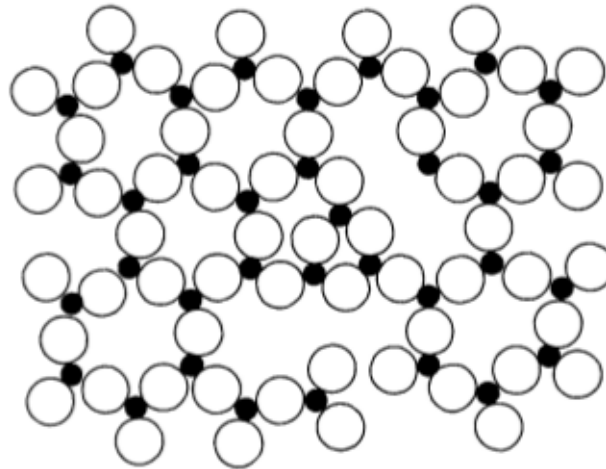
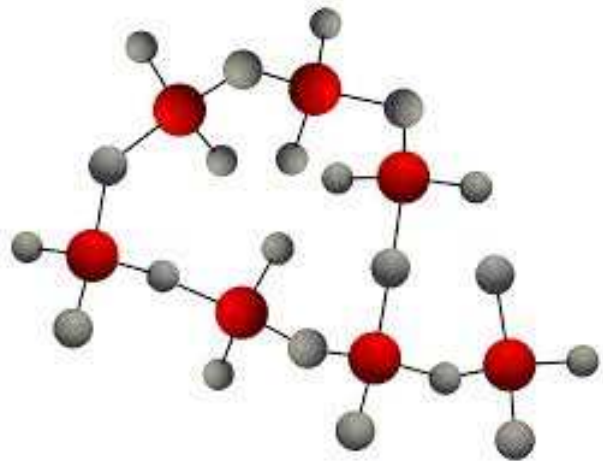


Figure 5.1 Schematic drawing of a 2-dimensional structure for a pure glassformer.
A fourth oxygen would be located above each cation in vitreous silica

CRN in ossidi: ordine chimico

Nei vetri ossidi, i legami sono sempre $A - O$, non $A - A$ o $O - O$

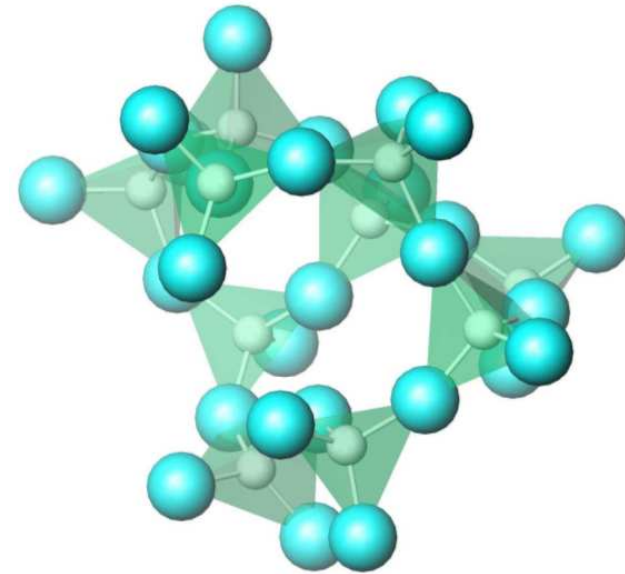
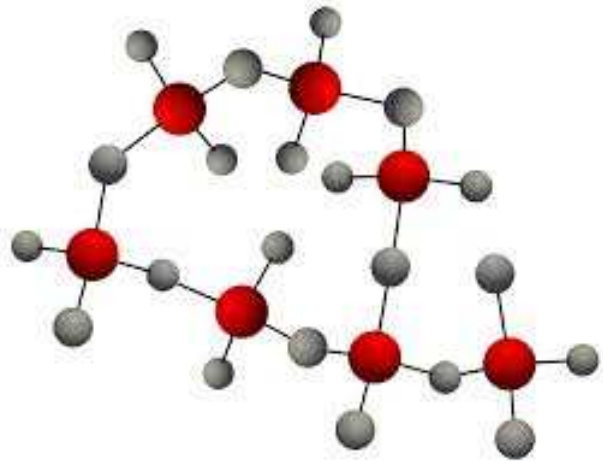
Il reticolo è formato da atomi A legati tra loro da **ponti a ossigeno**



CRN in ossidi: ordine chimico

Nei vetri ossidi, i legami sono sempre $A - O$, non $A - A$ o $O - O$

Il reticolo è formato da atomi A legati tra loro da **ponti a ossigeno**



Rispetto ai CRN monoatomici, l'unità elementare (il **nodo** del reticolo) non è più il singolo atomo che forma 3 o 4 legami, ma il **poliedro di coordinazione** AO_n ($n=3$ o 4).

poliedri AO_n come Unità Rigide

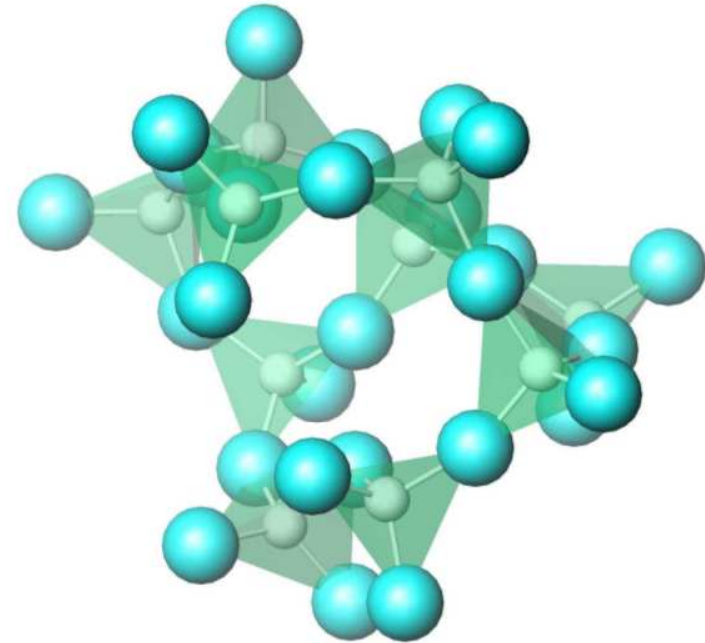
L'unità elementare (il **nodo** del reticolo) non è più il singolo atomo che forma 3 o 4 legami, ma il **poliedro di coordinazione** AO_n ($n=3$ o 4).

Infatti

si è visto che nella maggior parte dei vetri ossidi

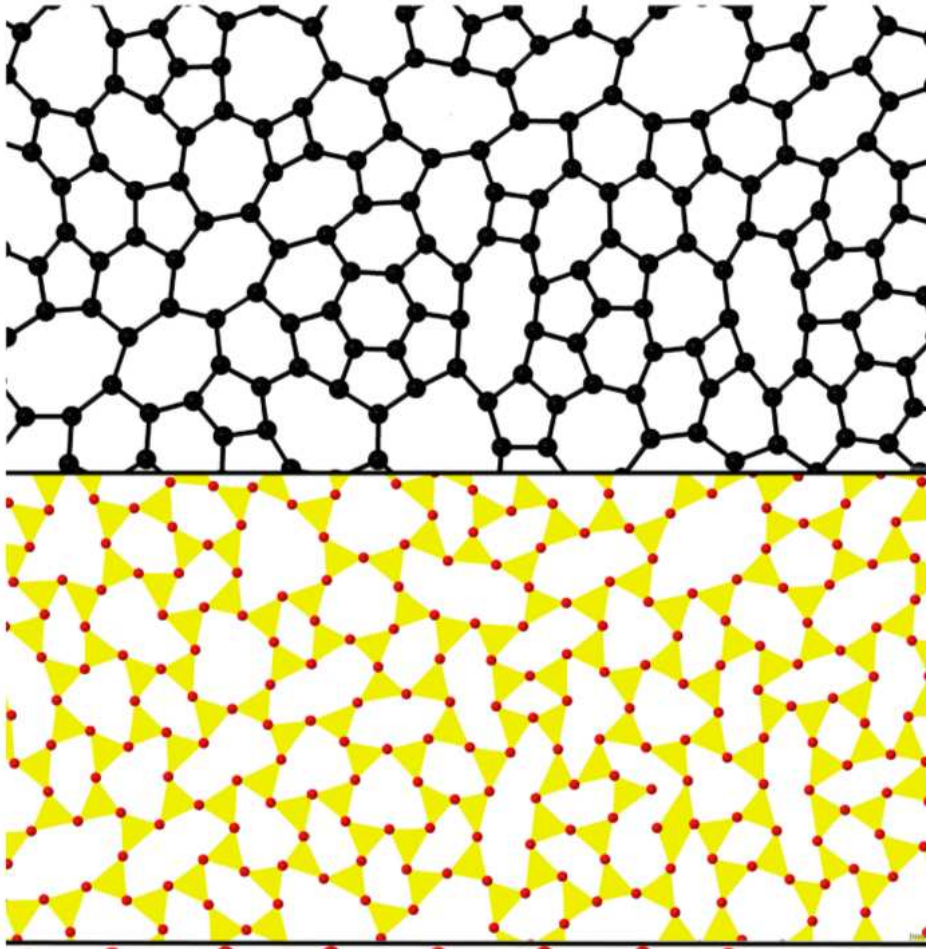
- i **legami** $A - O$ sono **poco comprimibili**
- gli **angoli di legame** $O - A - O$ **interni** al poliedro sono **molto più rigidi** rispetto agli angoli $A - O - A$ **tra** i poliedri

Il poliedro viene detto “Unità Rigida” del reticolo. La maggior parte dei gradi di libertà è *tra* Unità Rigide, non al loro *interno*.



“isomorfismo” tra CRN di monoatomici e di ossidi

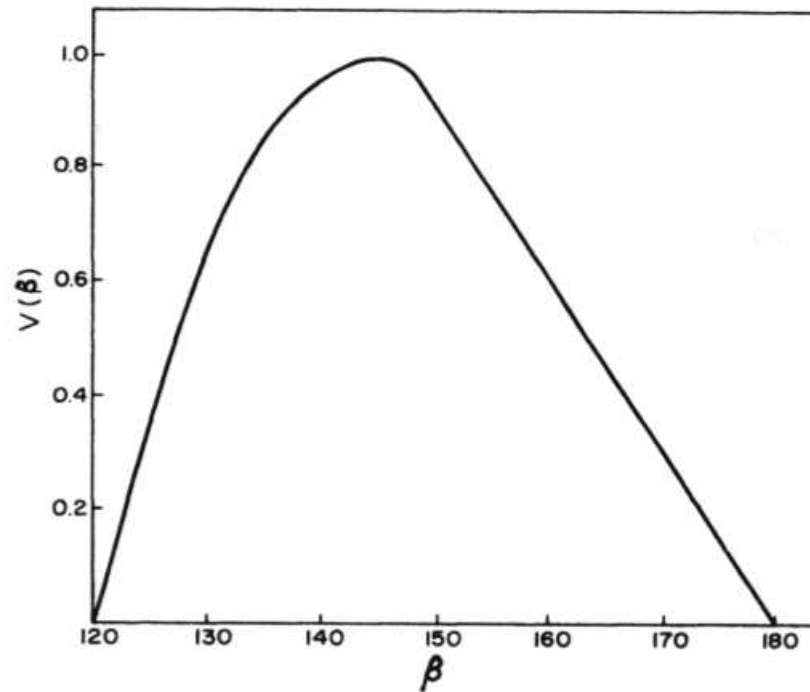
Dato che gli atomi di O non modificano la ramificazione del reticolo, il CRN di un ossido è *topologicamente* equivalente a quello di un monoatomico, “decorato”: ad un legame A – A si sostituisce un ponte A – O – A :



CRN in ossidi: angolo A-O-A

L'unica differenza tra vetri ossidi e monoatomici è che il legame tra gli atomi A, qui costituito dal ponte a O, **non è lineare**

- ibridazione di O può essere tra sp^3 , sp^2 e sp , cui corrisponde angolo A – O – A di 109.5° , 120° o 180°
- in generale angolo A – O – A è abbastanza **flessibile**, c'è una distribuzione di valori ampia



Es: Si – O – Si: max a 144°

CRN in ossidi: angolo A-O-A

Conseguenza: maggiore flessibilità delle distanze A ··· A rispetto a quelle della corrispondente struttura monoatomica. In effetti, nel modello “fisico” del vetro di SiO₂ (Bell e Dean), rispetto a quello di α -Si, il numero di vincoli in eccesso sui gradi di libertà è minore; (N.B.: è uguale al numero di angoli Si – O – Si, cfr. la sezione “domande”); la $g(r)$ è in maggiore accordo con $g(r)$ sperimentale (cfr. Wright and Thorpe [21])

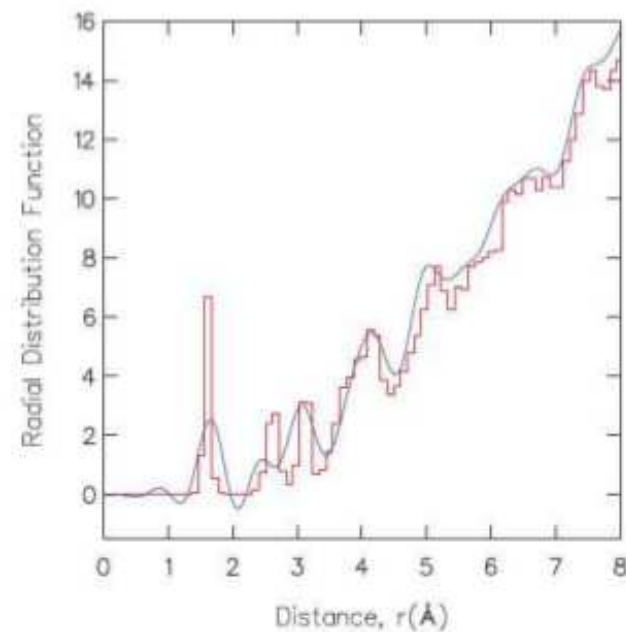
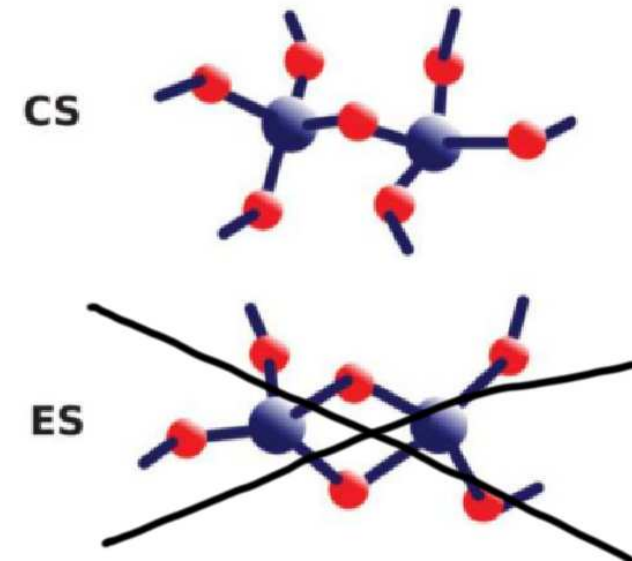
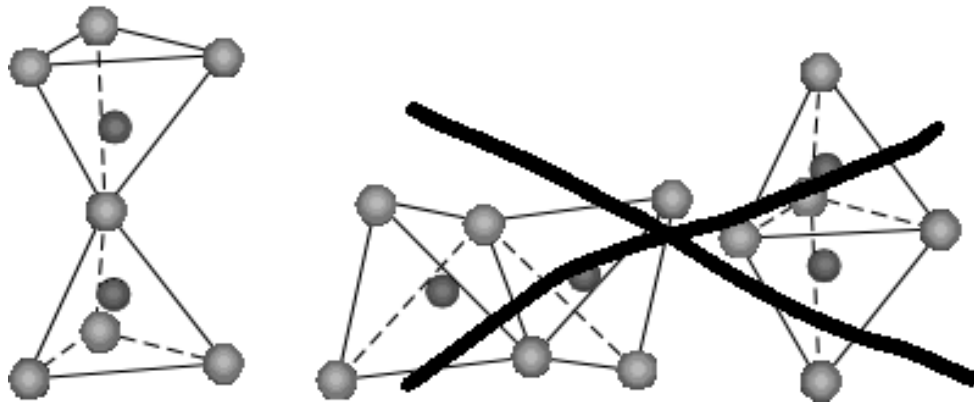


Figure 4 (online colour at: www.pss-b.com) A comparison of the relaxed [9] Bell and Dean [4] model (1980) for vitreous silica (red histogram) with X-ray data (blue curve). The histogram does not include thermal broadening, nor the experimental broadening in real space, whilst the X-ray data of Mozzi and Warren [6] have been Fourier transformed to simulate the earlier (1936) Radial Distribution Function of Warren et al. [10].

CRN in ossidi: condivisione di vertici

Nei vetri ossidi si osserva che

- i poliedri condividono vertici, non spigoli né facce



Infatti, condividendo spigoli o facce si avrebbero **anelli a 4 atomi** che:

- avrebbero angoli $\leq 90^\circ$ (alto *stress*)
- renderebbero la struttura meno ramificata e quindi meno stabile³

³inaspettatamente, la condivisione di spigoli renderebbe la struttura meno rigida (cfr. Lucas [9], Wilson [20])

conclusione: modello CRN di ossidi

Riassumendo le osservazioni precedenti, il modello CRN di un ossido A_xO_y obbedisce alle seguenti regole:

- numero di legami (numero di coordinazione)
 - $O = 2$
 - $A = 3$ o 4
- flessibilità in ordine *decrescente*:
 - angoli $A - O - A$ (esterni al poliedro) $>$
 - angoli $O - A - O$ (interni) $>$
 - distanze $A - O$
- angoli sono comunque $> 90^\circ$; nessun anello a 4, i poliedri condividono solo vertici

teorie strutturali sulla formazione dei vetri

Le regole precedenti costituiscono dei **criteri topologici per la formazione di vetri ossidi covalenti**.

In realtà, esiste da tempo una **teoria strutturale** sulla formazione dei vetri -oggi in contrapposizione con la **teoria cinetica** (ogni sostanza può formare un vetro a patto di raffreddarla abbastanza velocemente).

Nel 1932, **Zachariasen** tentò di spiegare perché alcuni ossidi formano facilmente vetri e altri no, considerando le **strutture locali** (geometrie di coordinazione) presenti nei **corrispondenti cristalli**. Dato che i vetri hanno proprietà meccaniche, densità e energie di formazione simili ai corrispondenti cristalli, ipotizzò che le strutture locali fossero uguali nei due casi.

Su questa base formulò alcune **regole per la formazione di vetri in ossidi** (Varshneya [19], Rao [13]), destinate a avere una grande influenza sulla scienza dei vetri.

Esse in sostanza corrispondono a regole per la formazione di un CRN^4 come quelle esposte sopra.

⁴Zachariasen descrisse gli ossidi come formati da ioni (in parte, per continuità con modello precedente di Goldschmidt che considerava il rapporto tra raggi ionici, cfr. le regole di Pauling, 1929), ma in realtà la sua teoria si basa su legami (o “coordinazioni”) tra coppie di atomi, più in linea con una natura covalente delle interazioni (cfr. Rao [13], p. 36)

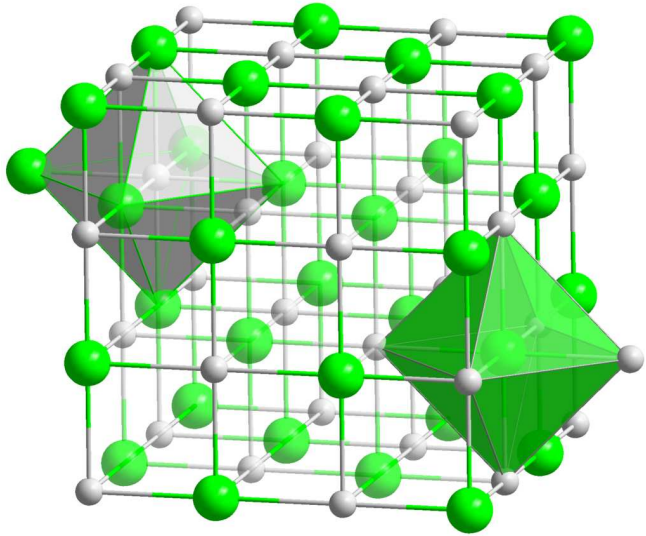
regole di Zachariasen

Le regole di Zachariasen sono:

1. *L'atomo di O è "legato" a non più di 2 atomi*
2. *Il numero di O coordinati all'atomo A è piccolo: 3 o 4*
3. *i poliedri di coordinazione AO_n condividono solo vertici, non spigoli né facce*
4. *i poliedri devono condividere almeno 3 vertici*

Zachariasen, esempi: A_2O e AO

- ossidi dei cationi dei gruppi 1 e 2 **non** formano vetri A_2O o AO . Ad esempio, in MgO cristallino (struttura della salgemma = $MgO_{\frac{6}{6}}$)

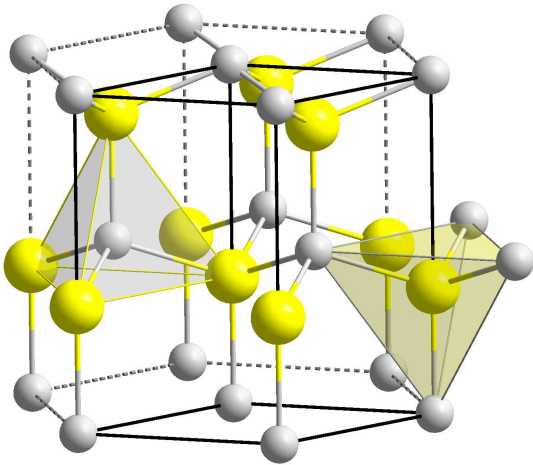


1. *L'atomo di O è "legato" a non più di 2 atomi **6 atomi***
2. *Il numero di O coordinati all'atomo A è piccolo: ~~3 o 4~~ **6***
3. *i poliedri di coordinazione AO_n condividono solo vertici, non spigoli né facce **sia vertici che spigoli e facce***
4. *i poliedri devono condividere almeno 3 vertici*

→ MgO **non** forma un vetro.

Zachariasen, esempi: A_2O e AO

- ossidi dei cationi dei gruppi 1 e 2 **non** formano vetri A_2O o AO . Altro esempio: BeO cristallino (struttura della wurtzite = $BeO_{\frac{4}{4}}$)



La regola 1 impone che O condivida un elettrone per ciascun “legame” con A; lo stesso vale per A, la cui coordinazione deve uguagliare la valenza (n. di elettroni a disposizione per legami covalenti).

In questo caso, la valenza di Be e di O è 2, mentre la coordinazione è 4: ogni “legame” A – O impiega solo $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ elettrone; dunque il legame non è covalente (e il modello CRN non è applicabile)

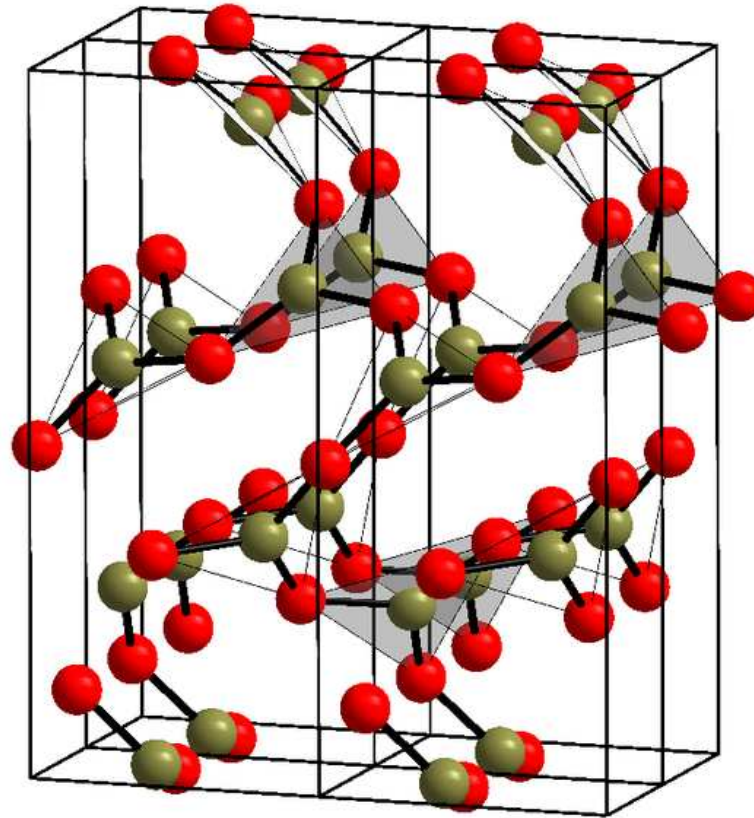
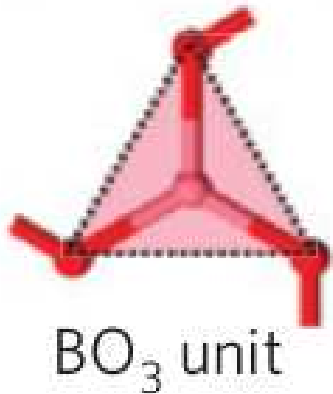
1. *L'atomo di O è “legato” a ~~non più di 2 atomi~~ **4 atomi***
2. *Il numero di O coordinati all'atomo A è piccolo: 3 o 4*
3. *i poliedri di coordinazione AO_n condividono solo vertici, non spigoli né facce*
4. *i poliedri devono condividere almeno 3 vertici*

→ BeO **non** forma un vetro.

Zachariasen, esempi: A_2O_3

- ossidi di formula A_2O_3 formano vetri **solo se gli ossigeni (a ponte) formano triangoli intorno ad A**, uniti per i vertici. (Si rispettano tutte e 4 le regole)

Ad es. la struttura cristallina di B_2O_3 , è formata da **unità triangolari** ($BO_{\frac{3}{2}}$) unite per i vertici;

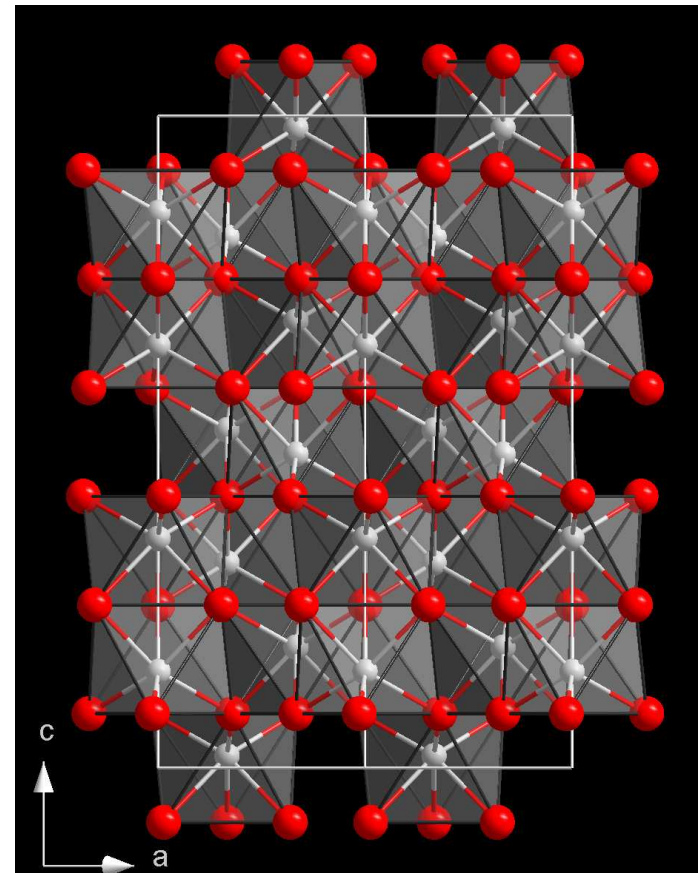


→ B_2O_3 forma un vetro.

Zachariasen, esempi: A_2O_3

- ossidi di formula A_2O_3 formano vetri **solo se gli ossigeni (a ponte) formano triangoli intorno ad A**, uniti per i vertici. (Si rispettano tutte e 4 le regole)

... mentre in quella di Al_2O_3 (corindone), Al è esacoordinato e O è tetraordinato: $AlO_{\frac{6}{4}}$
(Al occupa $\frac{2}{3}$ degli interstizi ottaedrici di una struttura esagonale compatta di O);

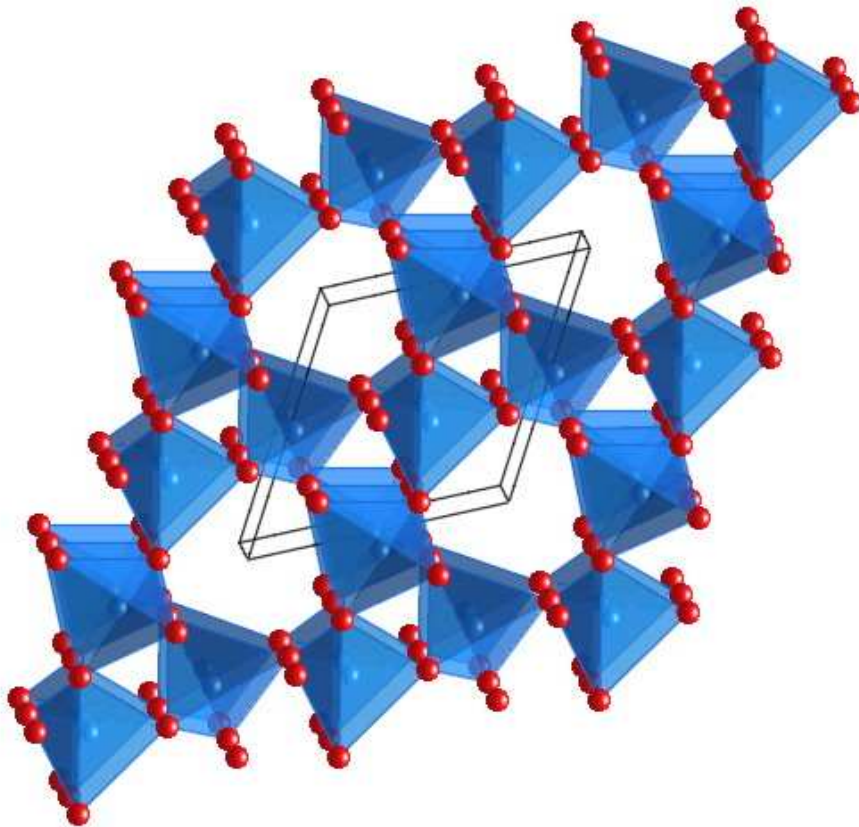


→ Al_2O_3 **non forma vetri** (da solo).

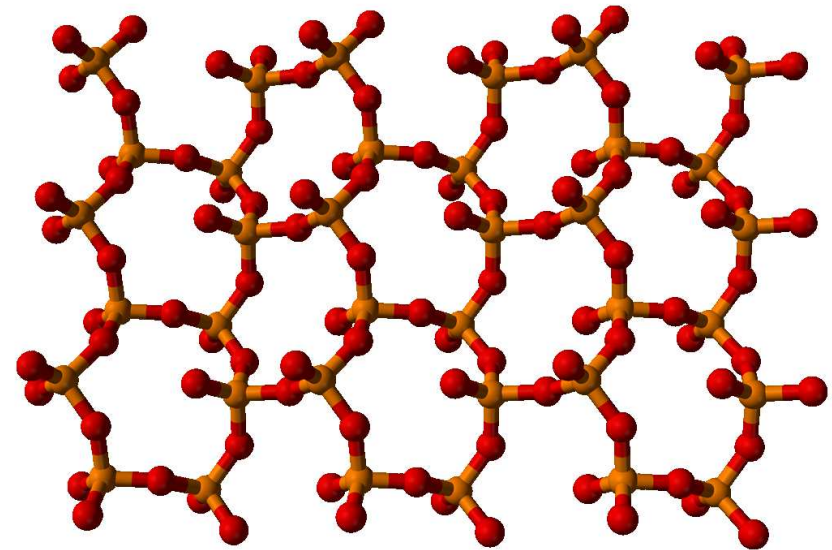
Zachariasen, esempi: AO_2 , A_2O_5

- ossidi di formula AO_2 , A_2O_5 formano vetri **solo se gli ossigeni (a ponte) formano tetraedri intorno ad A**, uniti per almeno 3 vertici. Esempi: SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5

SiO_2 (quarzo α)



$\alpha' - \text{P}_2\text{O}_5$



(strato formato da tetraedri $\text{POO}_{\frac{3}{2}}$)

Zachariasen, esempi: AO_3 , A_2O_7 , AO_4 ; riepilogo

- ossidi di formula AO_3 , A_2O_7 o AO_4 **non** possono formare vetri (violano regola 2, catione ha coordinazione $n > 4$)

RIEPILOGO

- molti ossidi che sono buoni formatori di vetro rispettano le regole di Zachariasen:

Table 2.1: Examples of glass forming systems (Doremus, 1973)

Types	Examples
Elements	S, Se, Te (?), P
Oxides	B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , SeO_2 (glass formers) TeO_2 , ScO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 , SO_3 etc. (conditional glass formers)

altre teorie strutturali

- Altre teorie strutturali (Sun, Dietzel), di poco successive a Zachariasen, sono incentrate su un altro fattore: la **forza del legame** A – O.
- Deve essere relativamente *alta* perché il CRN (il vetro) si formi.
 - Vedi la discussione su BeO con regole Zachariasen: secondo Z., il legame A – O deve essere covalente, solo leggermente polare. Notare, in quest'ottica, che se la valenza di A è alta rispetto alla coordinazione, ci sono più elettroni di valenza che legami (l'ordine di legame è > 1), ovvero ci sono atomi di O che non fanno da ponte. La forza di legame è *troppo* alta. Es: CO₂; N₂O₅; SO₃.
- La forza del legame si può valutare in diversi modi: energia media di legame, forza di campo ionico, etc. I risultati sono comparabili.

forza del legame A – O	classificazione di A	esempi
alta	formatori di reticolo	B, Si, Ge, P
bassa	modificatori di reticolo	Na, K, Li, Ca
media	intermedi	Al
<i>troppo alta (legami doppi)</i>	<i>unità molecolari</i>	C, N, S

I formatori permettono la creazione del CRN; i modificatori no, anzi in miscela con formatori tendono a distruggere il reticolo (con importanti eccezioni)

CRN binari non-ossidi

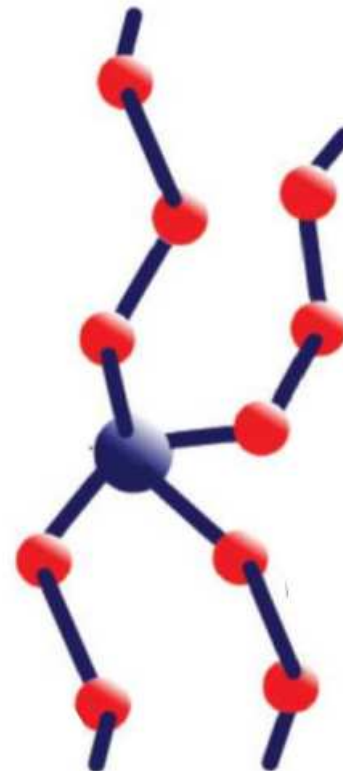
Naturalmente un CRN binario si può formare anche senza O.

Ad es: **calcogenuri**: composti misti tra

- elementi del gruppo 16 (S,Se,Te) successivi ad O
- elementi dei gruppi 14 e 15 (Si,Ge; P,As) come formatori.

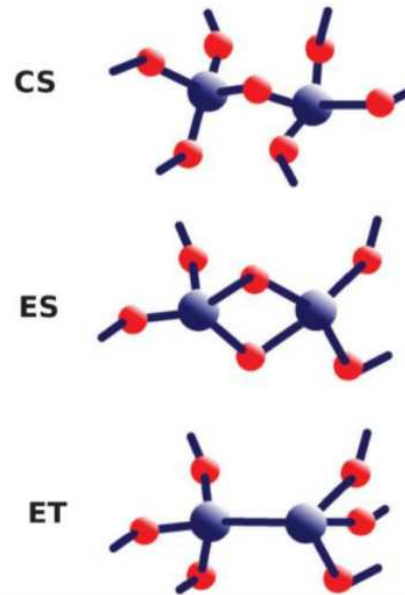
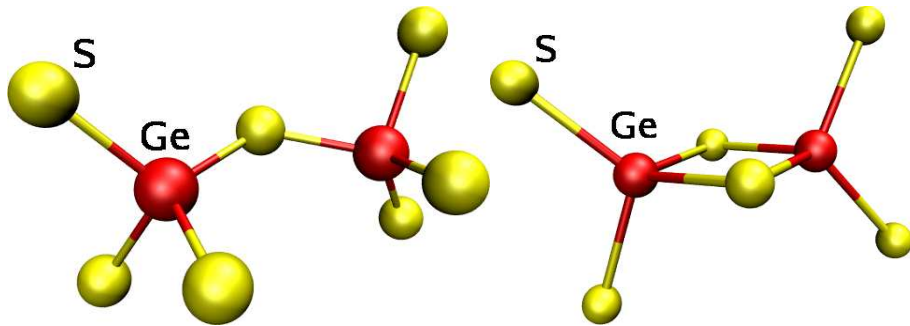
In questo caso sono possibili anche legami **omopolari** (tra atomi della stessa specie).

Permettono la formazione di composti **non-stechiometrici** come ad es. $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$:



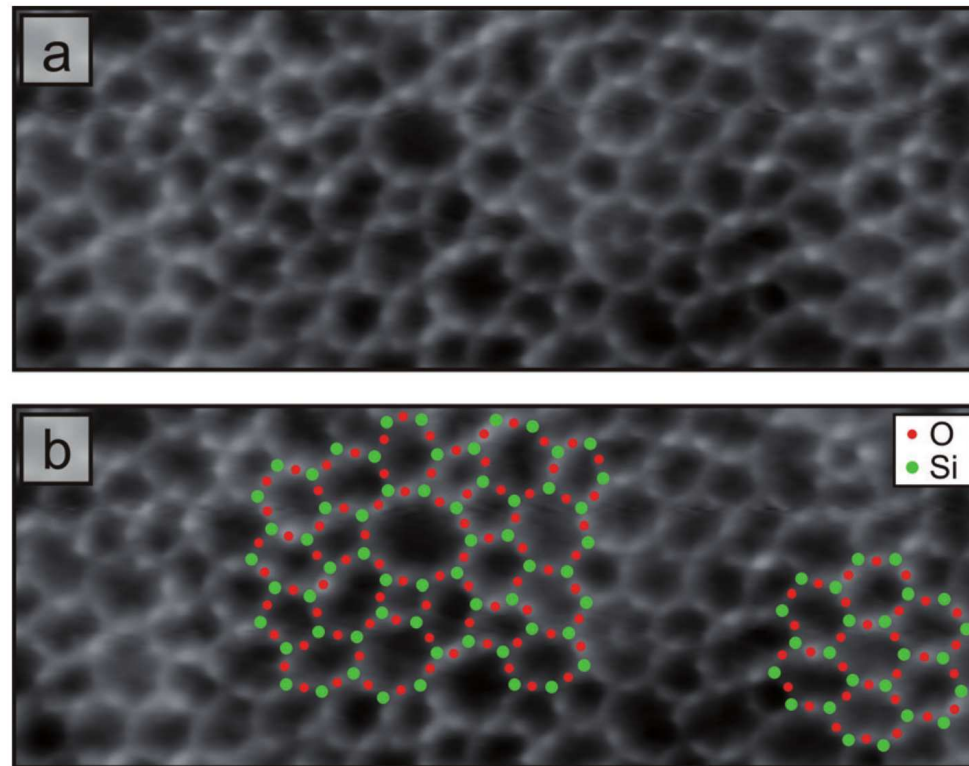
CRN binari non-ossidi

Regole di Zachariasen non valgono. Si possono formare anche poliedri a condivisione di spigoli (Edge Sharing, ES):



“vedere” il CRN

Lichtenstein et al. [8] hanno “fotografato” uno strato sottile di SiO_2 vetrosa adsorbita su una superficie di Ru con microscopio ad effetto tunnel (STM):



In (b) sono evidenziati gli atomi di O (in rosso); la posizione degli atomi di Si è calcolata al centro dei triangoli degli O

Si nota una zona ordinata (a dx) e una amorfa (a sx), molto somigliante ai disegni originali di

Riassunto: Continuous Random Network

- Nel modello CRN, gli atomi del vetro sono uniti a coppie da legami covalenti, come in una “macromolecola” infinita
- In un CRN **monoatomico**:
 - **numero di legami n non troppo alto: 3 o 4**
(l'eccesso di vincoli sui gradi di libertà non è alto)
 - **lunghezze e (soprattutto) angoli distribuiti in un range di valori**
(per soddisfare i vincoli in eccesso)
- Nel CRN di un **ossido**
 - **ordine chimico**: solo legami A – O (non A – A o O – O)
 - numero di legami: O = 2; A = 3 o 4
 - flessibilità:
angoli A – O – A (esterni al poliedro) > angoli O – A – O (interni) > lunghezze A – O
(In generale, il poliedro AO_n è un'unità rigida)
 - angoli comunque > 90°; nessun anello a 4
(i poliedri AO_n sono uniti per i vertici; non condividono spigoli né facce)

Le note *regole di Zachariasen* corrispondono in sostanza a questi requisiti
- In un **composto binario non-ossido** i requisiti dell'ordine chimico e dell'unione di poliedri per vertici (Zachariasen) *non* sussistono

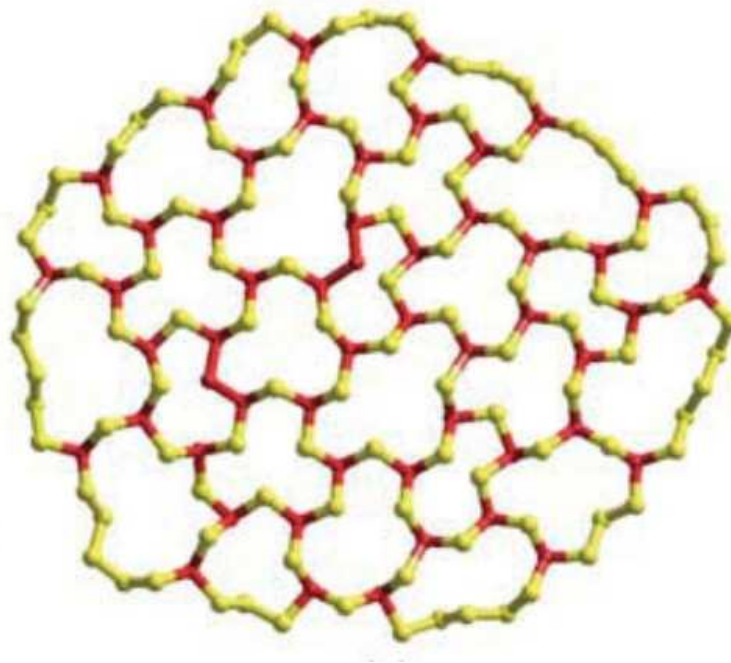
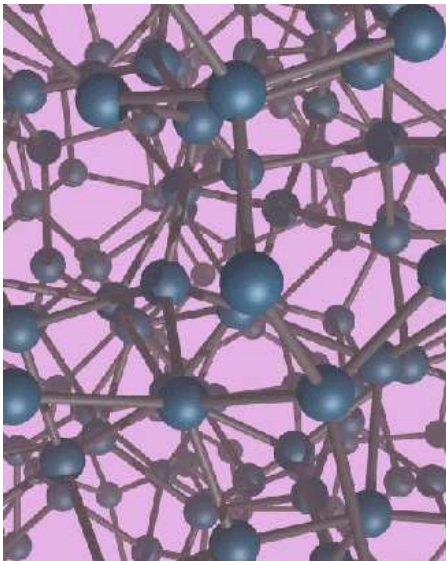
NC medio e rigidità (teoria Phillips-Thorpe)

Nel modello CRN, la **rigidità** di un vetro dipende essenzialmente dal grado di **interconnessione** degli atomi. Più legami forma ciascun atomo (e più questi legami sono rigidi), più rigido è il reticolo.

La rigidità dipende dalla **differenza tra i vincoli e i gradi di libertà** degli atomi.

Abbiamo già visto che in un CRN monoatomico come α -Si (NC=4) si deve permettere un (parziale) rilassamento dei vincoli su lunghezze e angoli per poter formare il reticolo.

CRN contenenti anche atomi a minore coordinazione (ad esempio, O o S, con NC=2), invece, sono meno vincolati. In questi, **maggiore è la proporzione di atomi a NC basso, minore è la rigidità**.



numero di vincoli (Phillips-Thorpe)

In un CRN di
atomi con numero di coordinazione r , per ogni atomo si hanno

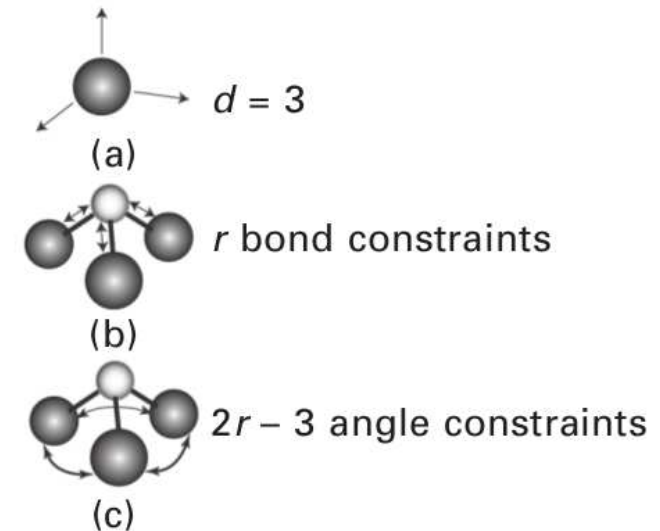
$$n_{bond} = \frac{r}{2}$$

distanze
di legame (infatti ogni legame è condiviso da due atomi), e

$$n_{angle} = 2r - 3$$

angoli di legame (il calcolo di n_{angle} tiene conto del fatto che non tutti gli angoli sono indipendenti). Fissando distanze ed angoli, il numero totale n di vincoli è quindi⁵

$$n = \frac{r}{2} + 2r - 3$$



⁵si assume che tutti gli anelli contengano 6 atomi o più, altrimenti ci sono ulteriori dipendenze tra lunghezze ed angoli (v. Thorpe [18], Lucas [9])

NC medio e rigidità (teoria Phillips-Thorpe)

In un reticolo misto come As_2S_3 si può definire un **numero di coordinazione medio**

$$\langle r \rangle = \sum_{\text{specie } i} r_i x_i$$

dove r_i è il numero di coordinazione (valenza) della specie i , e x_i è la sua frazione molare. Ad es.

$$As_2S_3 : \langle r \rangle = \frac{2 \cdot 3 + 3 \cdot 2}{2 + 3} = 2.40$$

$$SiO_2 : \langle r \rangle = \frac{1 \cdot 4 + 2 \cdot 2}{1 + 2} = 2.67$$

Il numero di **vincoli per atomo** è

$$n = \frac{\langle r \rangle}{2} + 2 \langle r \rangle - 3$$

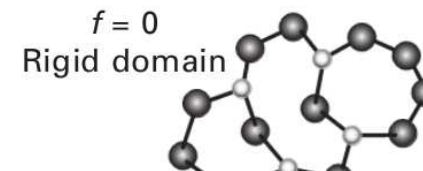
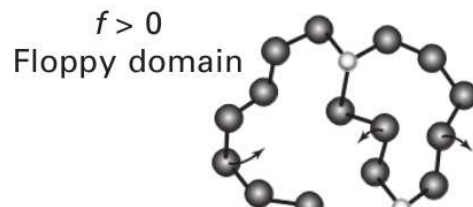
NC medio e rigidità (Phillips-Thorpe)

Per stimare la rigidità del sistema si confronta n con il numero d di gradi di libertà per atomo; nello spazio è ovviamente $d = 3$ (le 3 coordinate cartesiane)

- Se $n < d$ → meno vincoli che gradi di libertà; il sistema è sottodeterminato o flessibile (*floppy*)
- Se $n > d$ → più vincoli che gradi di libertà; il sistema è sovradeterminato o rigido sotto sforzo (*stressed rigid*)
 - non tutti i vincoli possono essere rispettati; alcuni legami o angoli sono fuori equilibrio
- Se $n = d$ → i vincoli esauriscono tutti i gradi di libertà; il sistema ha il grado ottimale di stabilità
 - ad esempio la densità raggiunge un massimo; più vincoli impedirebbero al sistema di raggiungere la configurazione di minima energia (Lucas [9])

Per $d = 3$ il valore di $\langle r \rangle$ per cui si raggiunge il valore critico $n = d$ è dato da

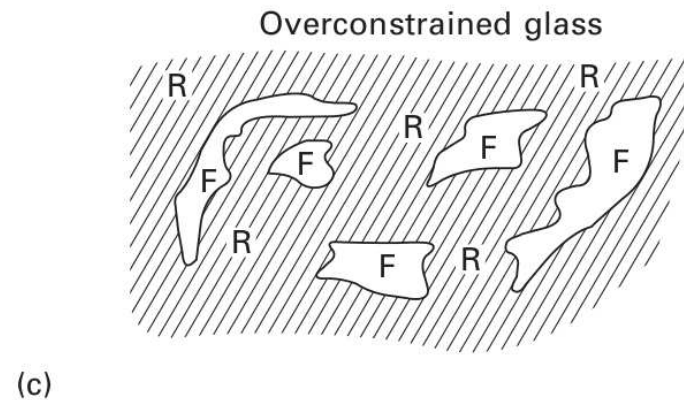
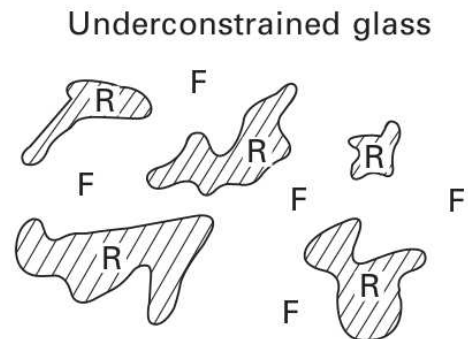
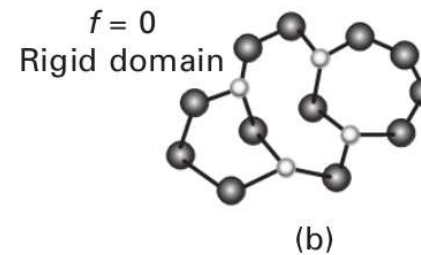
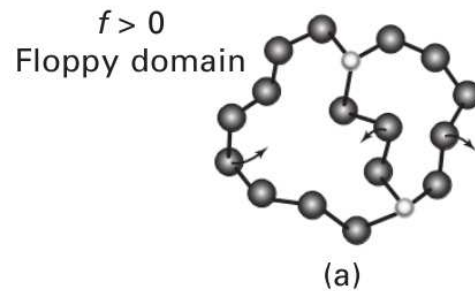
$$\begin{aligned} 3 &= \frac{\langle r \rangle}{2} + 2 \langle r \rangle - 3 \\ \langle r \rangle &= 2.40 \end{aligned}$$



percolazione di rigidità (Phillips-Thorpe)

In sistemi non-stoichiometrici, $\langle r \rangle$ dipende dalla concentrazione relativa di specie a diverso NC.

Aumentando la proporzione della specie a maggior NC, si aumenta $\langle r \rangle$; si passa da un sistema sottodeterminato costituito da una matrice *floppy* (F) in cui esistono isolate regioni rigide (R) ad un sistema sovradeterminato con una matrice rigida e isole *floppy* (“**percolazione di rigidità**”)



NC medio e difficoltà di vetrificazione

Ad esempio nel sistema $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ si ha

$$\begin{aligned}\langle r \rangle &= 4x + 2(1 - x) \\ &= 2x + 2\end{aligned}$$

ed il valore critico $\langle r \rangle = 2.40$ si raggiunge per $x = 0.20$. Effettivamente, a questa composizione si ha un minimo nella *difficoltà* a formare il vetro (\sim velocità di raffreddamento necessaria):

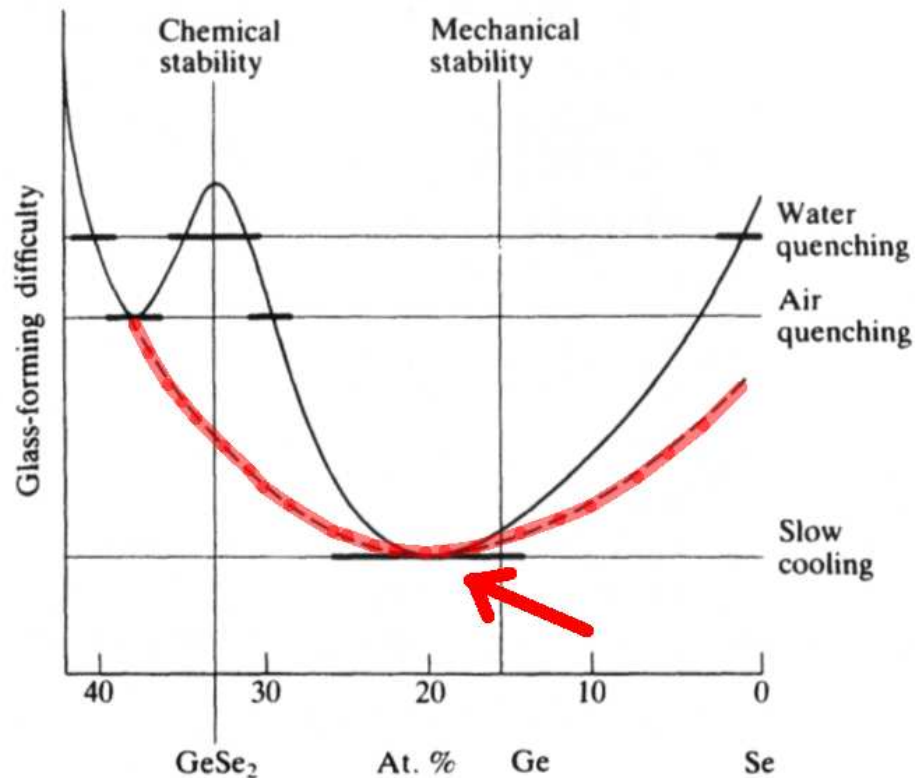


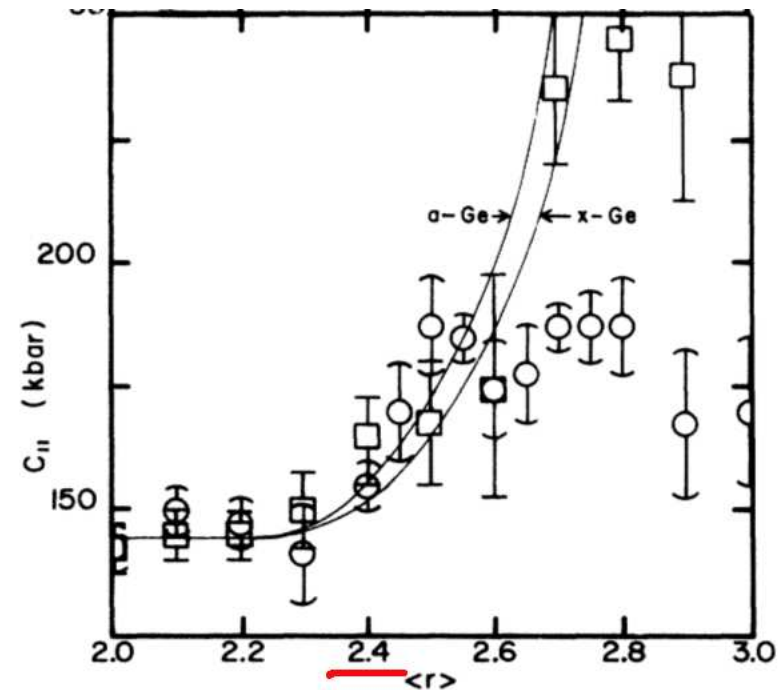
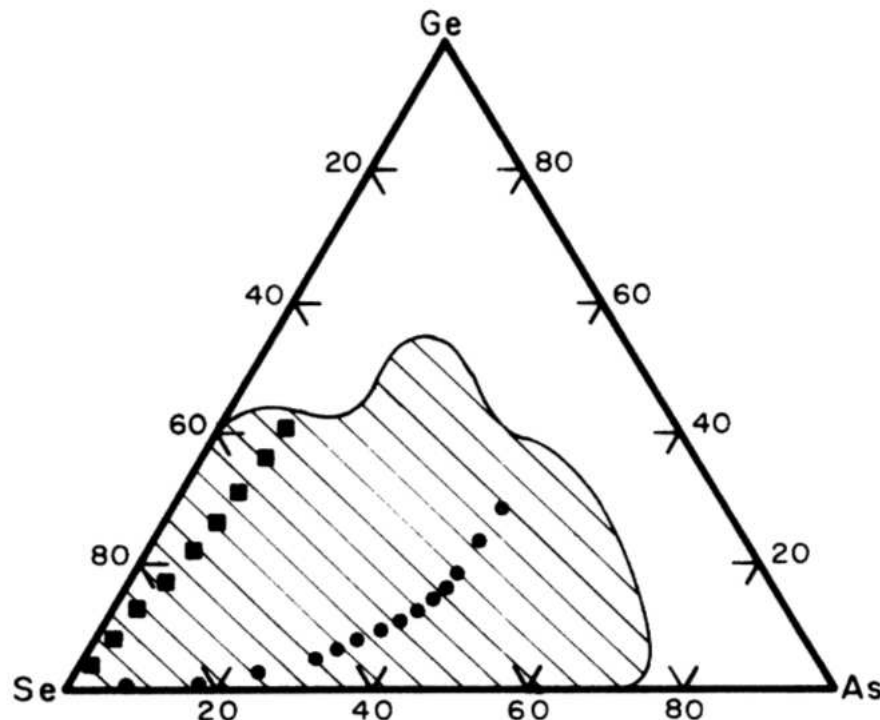
Figure 3-3. Glass-forming difficulty versus composition in the Ge–Se system. Solid horizontal bars are experimental data for the three cooling rates employed (rapid using water, medium using air, and slow cooling). Solid curve is drawn to guide the eye. Dashed curve is the prediction from Phillips' constraint theory. (After J. C. Phillips, *J. Non-cryst. Sol.* **34**, 153 (1979). Reproduced with permission of Elsevier Science Publishers.)

NC medio e rigidità (Phillips-Thorpe)

Altro esempio: miscele Ge – As – Se con differente contenuto di As [7]

Due serie a $\langle r \rangle$ variabile, una con basso e una con alto contenuto di As (cerchi e quadrati nelle figure)

Hanno due strutture diverse, ma la costante elastica (p.es. C_{11} [7]) comincia a crescere **per entrambe** a $\langle r \rangle \sim 2.40$:



limiti del modello Phillips-Thorpe

Il modello di Phillips-Thorpe così come appena illustrato non considera:

- anelli a < 6 elementi
- legami "aperti" (*dangling bonds*) [es. specie Q_n in silice]
- variazioni nel NC di un atomo [es. specie B_3 e B_4]

Estensioni del modello includono la trattazione di questi aspetti (cfr. ad es. Wilson [20]; Smedskjaer et al. [14]; Lucas [9])

Riassunto: NC medio e rigidità (teoria Phillips-Thorpe)

- In un reticolo misto, con numero di coordinazione medio $\langle r \rangle$, il numero di vincoli per atomo è

$$n = \frac{\langle r \rangle}{2} + 2 \langle r \rangle - 3$$

- Dato che i gradi di libertà per atomo nello spazio sono 3, il reticolo è
 - floppy se $n < 3$
 - rigido sotto sforzo se $n > 3$

il valore $n = 3$ corrisponde a $\langle r \rangle = 2.40$; che in composti di A^{III} e B^{II} coincide con il rapporto stechiometrico A_2B_3

- Molte proprietà meccaniche di un CRN (come la costante elastica o la densità) hanno una marcata dipendenza dal solo $\langle r \rangle$, indipendente dalle altre caratteristiche, con massimo/minimo in corrispondenza di 2.40

bond models

Modelli sulla struttura e la distribuzione dei legami (*bond models*)

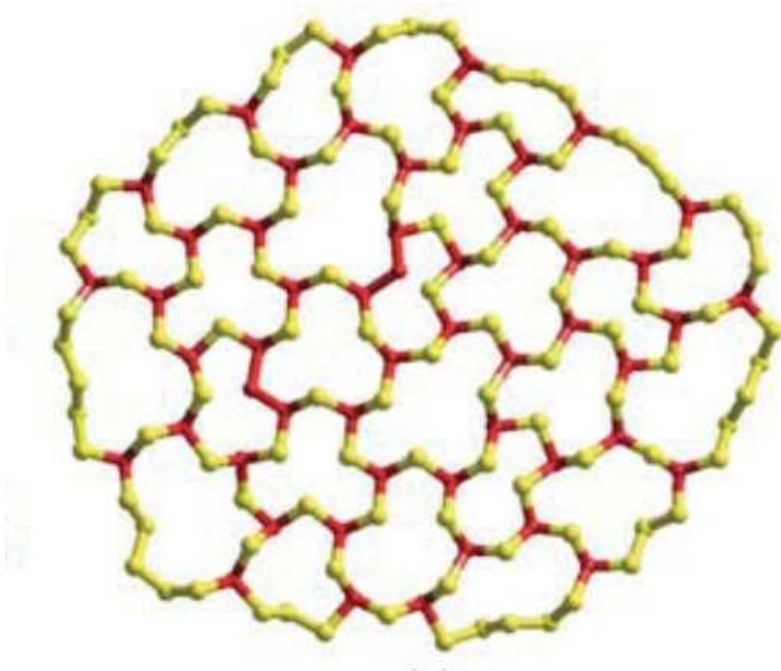
1. Ordine chimico (calcogenuri)
2. ripartizione tra specie (Q_n , B_3/B_4)

ordine chimico

In un composto binario non-stoichiometrico A_xB_{1-x} sono possibili legami sia eteropolari (AB) che omopolari (AA, BB).

Qual è la proporzione di ciascun tipo di legame?

Ad esempio: vetri calcogenuri (As – Se, Ge – Se)



È possibile costruire un modello puramente topologico:

- il numero di legami è fisso per ogni specie atomica
- non ci sono legami aperti

In seguito si introducono le energie di legame e se ne studia l'influenza sulla distribuzione dei legami.

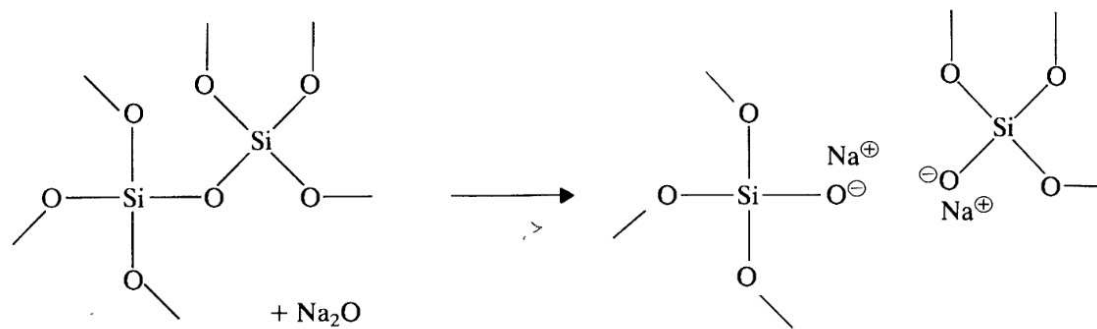
bond model *con vincoli di composizione*

Ci sono altri sistemi misti in cui la distribuzione dei legami, e quindi delle specie chimiche presenti, è determinata da **vincoli di composizione**.

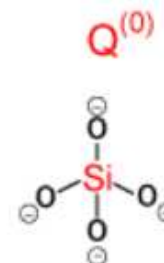
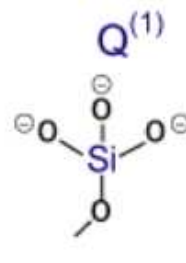
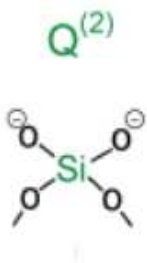
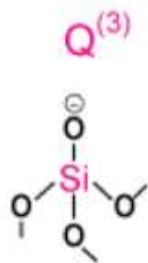
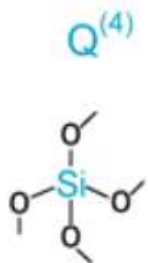
Ad esempio, in ossidi misti di un “formatore di reticolo” (Si o B) e di un “modificatore” (metallo alcalino), come



si formano diversi gruppi anionici con ossigeno non di legame (**Non-Bonding Oxygen, NBO**):



A concentrazioni elevate di M_2O si possono creare gruppi con più NBO:

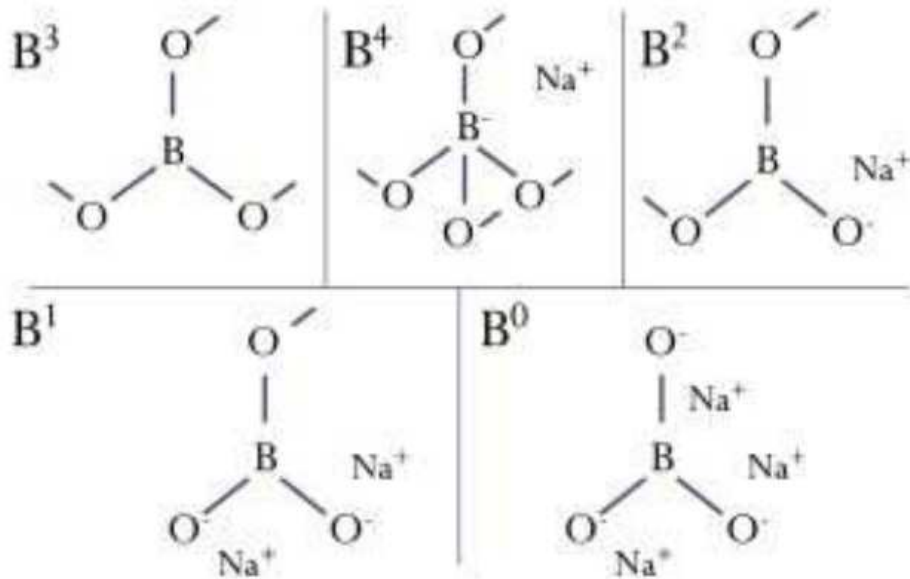


gruppi B^n nei vetri boro-sodici

Analogamente al caso dei vetri silicico-alcasini, nei vetri boro-sodici



sono presenti vari gruppi:



Notare che in questo caso, a differenza del precedente, oltre alle varie specie con NBO, B^2 , B^1 e B^0 , a basse concentrazioni di M^+ si può avere la specie tetracoordinata B^4 con una carica negativa sul boro

bond model *con vincoli di composizione*

In sistemi come quelli appena visti l'abbondanza relativa tra le varie specie è determinata

- da rapporti quantitativi dipendenti dalle frazioni molari (vincoli di composizione)
In generale, questi vincoli non sono sufficienti a determinare la composizione delle varie specie. Ad es. in $(M_2O)_x \cdot (SiO_2)_{1-x}$ abbiamo il sistema

$$\sum_i Q_i = 1 - x$$

$$(4Q_0 + 3.5Q_1 + 3Q_2 + 2.5Q_3 + 2Q_4) = 2 - x$$

cioè, per ogni composizione x , **2 equazioni e 5 incognite** (Q_0, \dots, Q_4).

- da modelli semplificati basati su poche ipotesi e/o parametri (il *bond model* vero e proprio)
- da grandezze termodinamiche (costanti di equilibrio)

Vedremo questi modelli nelle loro applicazioni specifiche.

Riassunto: bond models

Esempi di modelli di connettività (*bond models*) in vetri CRN:

- legami eteropolari AB e omopolari AA, BB (ordine chimico) in composti binari non-stechiometrici A_xB_{1-x}
- concentrazione delle varie specie con NBO ($Q^4 \dots Q^0$ in vetri di silice, $B^4 \dots B^0$ in vetri di borati) in vetri ossidi misti formatore-modificatore

Introduzione

Continuous Random
Network

modello a cristalliti

❖ modello a cristalliti;
separazione di fase

❖ confronto tra modello a
cristalliti e CRN

Random Close Packing

Bibliografia

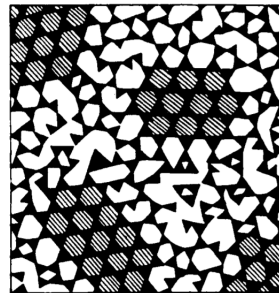
Quesiti

modello a cristalliti



modello a cristalliti; separazione di fase

Secondo una visione alternativa a CRN, i vetri di silice sono in realtà fini **miscele di nano-cristalli** (o “**cristalliti**”) separati da zone amorfe.

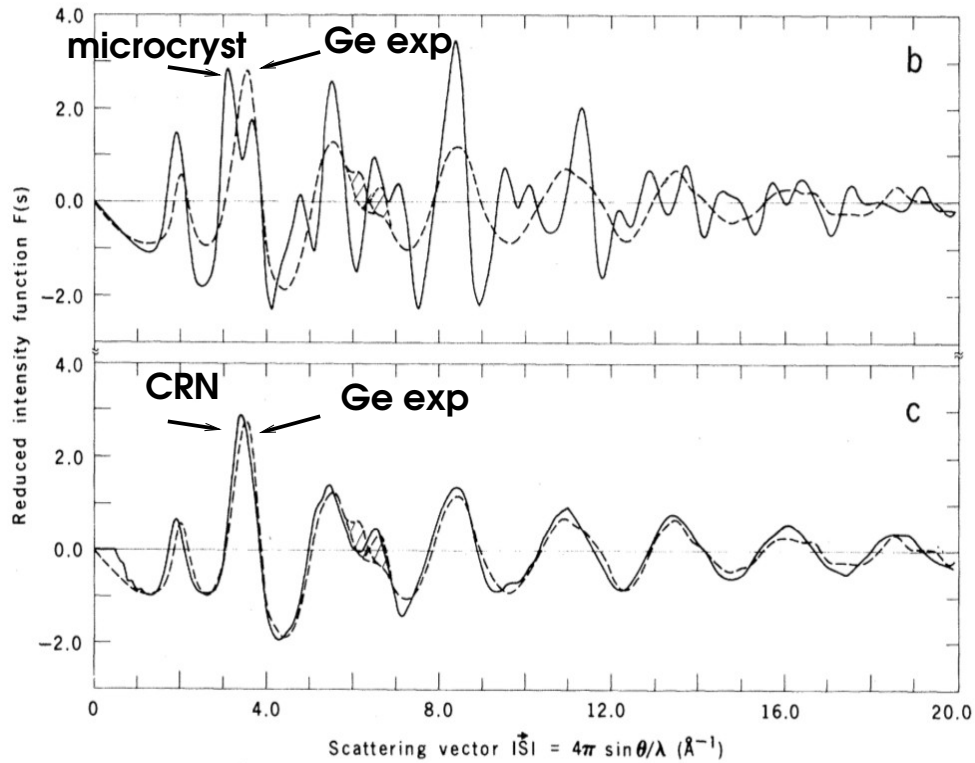


- Questo modello è particolarmente pertinente negli ossidi misti, tipo $(\text{Na}_2\text{O})_x (\text{SiO}_2)_{1-x}$, dove la $g(r)$ sperimentale si può ottenere come **sovrapposizione pesata delle $g(r)$ dei componenti**; in alcuni casi la **separazione di due fasi multi-nanocristalline** immiscibili si può osservare direttamente sul campione⁶
- Invece nel caso di vetri monocomponente, come il vetro di SiO_2 , non si trova traccia sperimentale della presenza di strutture nanocristalline⁷ che dovrebbero dare scattering a angoli piccoli (ricordare); a meno che non si tratti di strutture dalle dimensioni di poche distanze atomiche, ma in questo caso non ha molto senso parlare di “cristalli”!

⁶Varshneya [19], p.40-42

⁷Varshneya [19], p.21, p.31; Wright and Thorpe [21]; Elliott [5], p.104; Rao [13], p.280; Zallen [22], sec 2.6

confronto tra modello a cristalliti e CRN



- Nel Ge amorfo, il modello a micro-cristalliti non riproduce bene la struttura sperimentale (tratteggiata), mentre il modello CRN sì.

Introduzione

Continuous Random
Network

modello a cristalliti

Random Close Packing

- ❖ Random Close Packing
- ❖ modello RCP
- ❖ RCP per via empirica o numerica
- ❖ confronto tra RCP e HCP/FCC
- ❖ strutture di massimo compattamento in 2D
- ❖ strutture di massimo compattamento in 3D
- ❖ icosaedro
- ❖ varie strutture con $NC=12$
- ❖ competizione tra FCC/HCP e icosaedro (1)
- ❖ competizione tra FCC/HCP e icosaedro (2)
- ❖ proprietà dell'intorno atomico
- ❖ Voronoi
- ❖ unicità del reticolo
- ❖ poliedri di Voronoi in 2D
- ❖ poliedri di Voronoi di strutture regolari compatte
- ❖ poliedri di Voronoi
- ❖ ordine
- ❖ compatte, cristalline e disordinate (1)

Random Close Packing



Random Close Packing

Il modello a massimo impaccamento locale (**Random Close Packing, RCP⁸**) è adatto a descrivere vetri caratterizzati da

- interazioni medio-deboli, a lungo raggio, non direzionali
 - van der Waals
 - metalliche
 - (ioniche)
- numeri di coordinazione alti
- atomi di dimensioni uguali o circa uguali

È “il modello migliore per la struttura dei metalli amorfi”(Zallen [22]) e, in parte, dei “vetri metallici” (che in realtà possono contenere anche non-metalli, es. $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$)

Table 5-5. Binary Glass-Forming Metallic Systems

Group	Class ^a	Typical composition of glasses	Most stable intermetallic compounds
a	T-M	$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (Metglas 2826)	Pd_3Si , Fe_3P (cementite) Pd_2Si , Fe_2P
b	TE-TL	$\text{Nb}_{60}\text{Ni}_{40}$ $\text{W}_{45}\text{Fe}_{55}$ $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$	“NbNi” disordered phase Fe_7W_6 phase
	TL-RE	$\text{Co}_{33}\text{Gd}_{67}$ $\text{Ni}_{30}\text{Gd}_{70}$	CdCo_2 Laves phase GdCo_5 } Frank-Kasper $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ } phase
c	AE-AE	$\text{Ca}_{67}\text{Mg}_{33}$	CaMg_2 Laves phase
	AE-S	$\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$	MgZn_2 Laves phase
	AE-T	$\text{Ca}_{65}\text{Pd}_{35}$	CaPd_2 Laves phase
	S-RE	$\text{Al}_{30}\text{La}_{70}$	LaAl_2 Laves phase
d	AC-T	$\text{U}_{70}\text{Cr}_{30}$	

⁸altri nomi: Dense Random Packing (DRP); Bernal structure



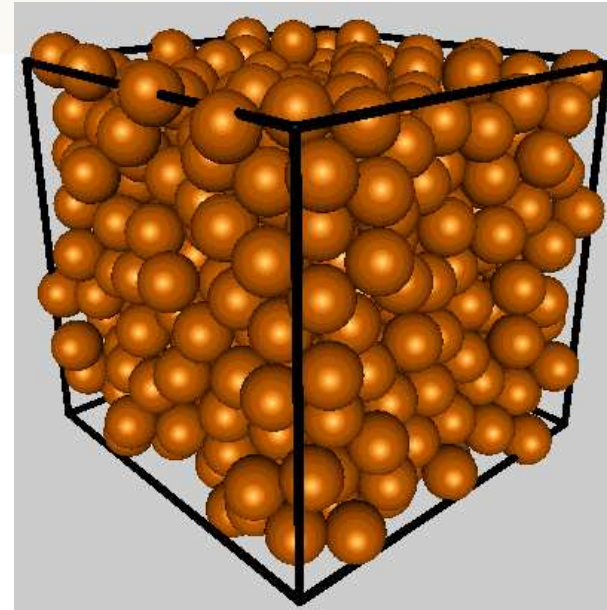
^a T = transition metal; M = metalloid; TE = early transition metal; TL = late transition metal; RE = rare earth; AE = alkaline earth; S = simple metal; AC-actinide.

modello RCP

Random

Close Packing: disposizione **disordinata** di sfere dure che realizza il loro **massimo compattamento**

- non esiste una definizione geometrica precisa del RCP; non è possibile una trattazione analitica
- le proprietà del RCP sono state indagate tradizionalmente (fin dal 1930 e soprattutto dal 1960, cfr. Finney [6]) per via empirica e/o numerica
- c'è una recente trattazione meccanico-statistica (Song et al. [15], 2008) i cui risultati per RCP coincidono bene con quelli empirici



RCP per via empirica o numerica

Risultato sperimentalmente riproducibile:

- Si riempie un contenitore (dalle pareti irregolari) di sfere, poi si scuote finché il volume occupato dalle sfere non si riduce più (oppure si mettono le sfere in un palloncino di gomma e lo si manipola, o simili)
- Oppure si simula il tutto al calcolatore

RCP per via empirica o numerica

Risultato sperimentalmente riproducibile:

- Si riempie un contenitore (dalle pareti irregolari) di sfere, poi si scuote finché il volume occupato dalle sfere non si riduce più (oppure si mettono le sfere in un palloncino di gomma e lo si manipola, o simili)
- Oppure si simula il tutto al calcolatore

Si osserva che:

- la densità raggiunge un valore limite sperimentalmente; se espressa come frazione di volume occupato dalle sfere è $\phi_{RCP} = \frac{V_{sfere}}{V_{totale}} \simeq 0.637^9$
- gli elementi strutturali (ad es., il numero di coordinazione) hanno una distribuzione statistica precisa; così la $g(r)$:

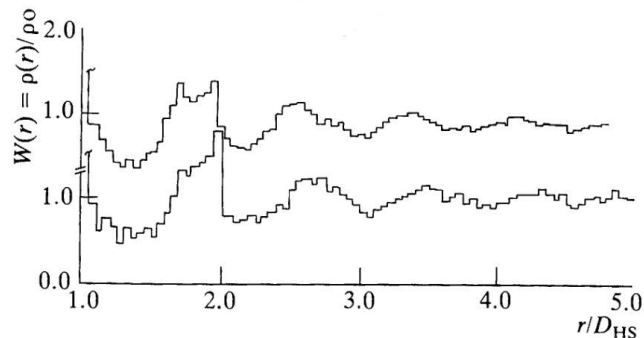
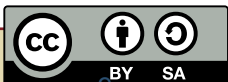


Fig. 7.8 Distribution functions for dense random packed models plotted versus hard-sphere diameter:

D_{HS} :

(a) DRP of single-sized balls (Finney 1970);

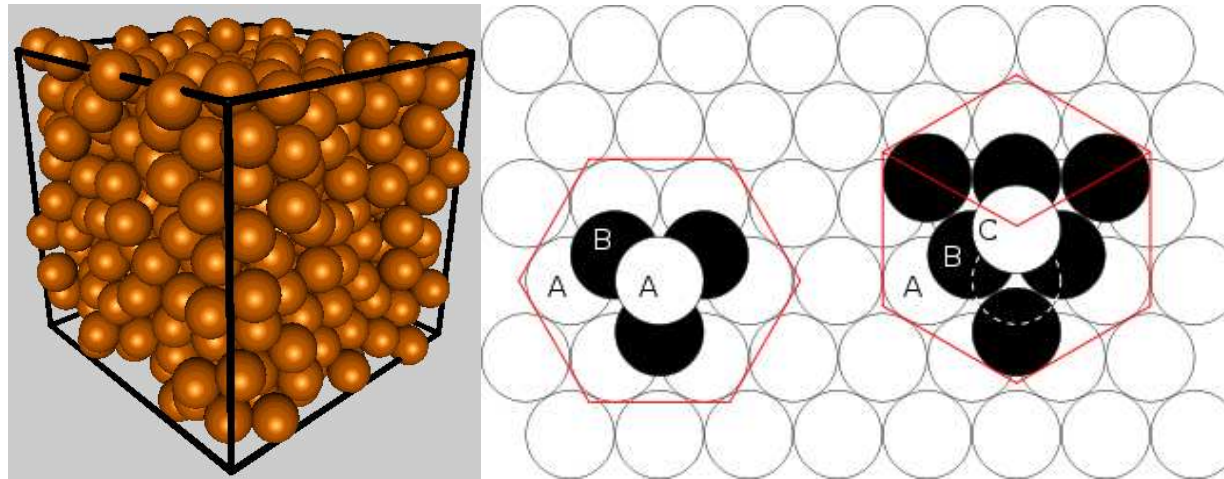
(b) computer generated single-sized sphere DRP (Bennett 1972).



$$\phi_{RCP} = \frac{6}{6 + 2\sqrt{3}} \approx 0.634$$

secondo la teoria di Song et al. [15] il valore teorico è leggermente diverso:

confronto tra RCP e HCP/FCC



- RCP è **meno denso** delle strutture cristalline compatte, come l'esagonale compatto (HCP, a sx) o il cubico a facce centrate (FCC, a dx). Ad esempio per sfere uguali:

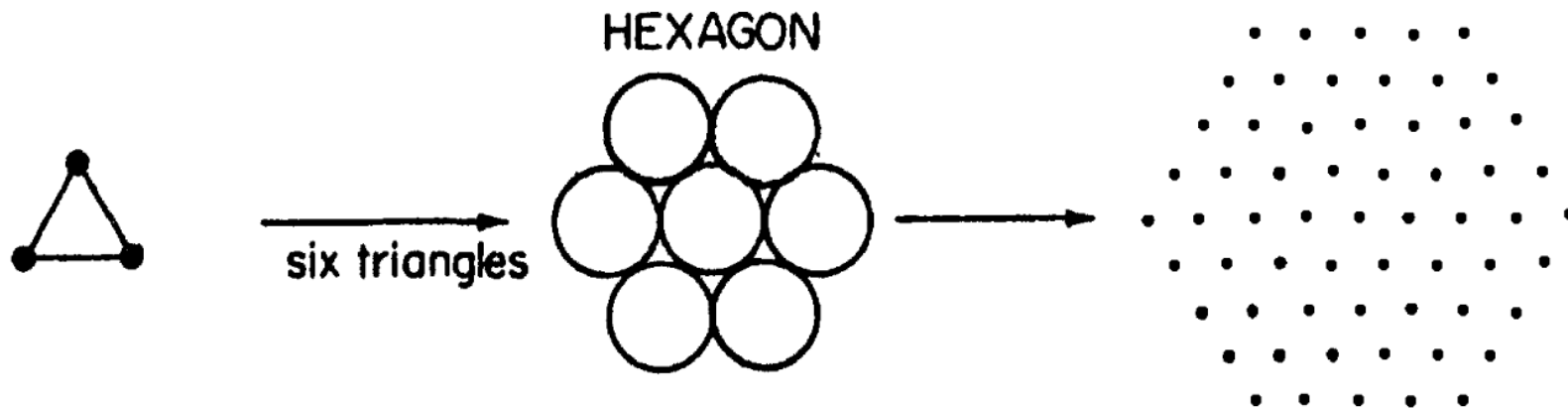
	densità $\phi = \frac{N}{V/D^3}$
FCC/HCP	0.74048
RCP	0.637

Il compattamento regolare HCP/FCC dà la massima densità possibile in 3D (congettura di Keplero, 1611, dimostrata da Hales 2014)

strutture di massimo compattamento in 2D

La differenza tra RCP e HCP/FCC rispecchia un conflitto tra il massimo compattamento **locale** e a **lungo raggio**.

In 2D, la struttura di massimo compattamento locale (il triangolo equilatero), riempie perfettamente il piano, perciò una sua ripetizione regolare mantiene il massimo compattamento anche a lungo raggio:

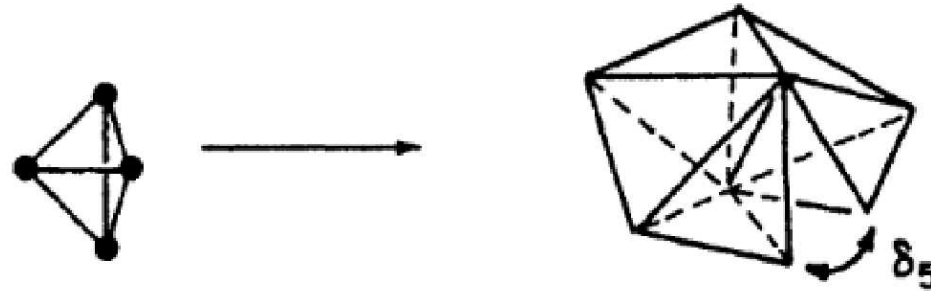


Si può:

- partire dal triangolo;
- aggiungere un disco a contatto con due dischi esistenti in modo da formare un altro triangolo, che condivide col primo un *lato*;
- e così via, riempiendo il piano senza lasciare vuoti.

strutture di massimo compattamento in 3D

In 3D la struttura di massimo compattamento locale è il tetraedro regolare (4 atomi tutti in contatto tra loro), che però **non riempie lo spazio** (resta un cuneo di $\delta_5 = 7.4^\circ$):



Questo significa che se si procede come in 2D:

- partire da un tetraedro
- aggiungere via via una sfera che sia a contatto con tre sfere presenti in modo da formare un nuovo tetraedro che ha in comune una *faccia* con il primo
- e così via

rimangono dei vuoti.

(Tra l'altro la struttura che si crea è priva di simmetria.)

icosaedro

Si può riempire lo spazio *immediatamente adiacente* se i tetraedri vengono leggermente distorti, p.es. con un icosaedro regolare in cui gli atomi delle facce siano leggermente allontanati tra loro pur mantenendo il contatto con l'atomo centrale:

$$l \simeq 1.05d$$

$$l \simeq 1.05d$$



varie strutture con $NC=12$

L'icosaedro realizza un buon compattamento *locale*: ci sono **12 atomi** in contatto con quello centrale, e *quasi* in contatto tra loro



varie strutture con $NC=12$

L'icosaedro realizza un buon compattamento *locale*: ci sono **12 atomi** in contatto con quello centrale, e *quasi* in contatto tra loro

Tuttavia su scala più ampia questa geometria non è efficiente perché anche **l'icosaedro non riempie lo spazio**

$$t \simeq 1.05d$$

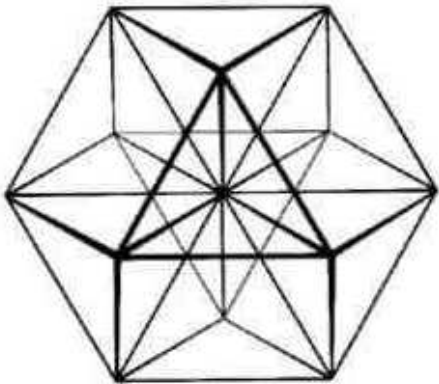


varie strutture con $NC=12$

L'icosaedro realizza un buon compattamento *locale*: ci sono **12 atomi** in contatto con quello centrale, e *quasi* in contatto tra loro

Tuttavia su scala più ampia questa geometria non è efficiente perché anche l'**icosaedro non riempie lo spazio**

Nella struttura FCC ogni atomo, come nell'icosaedro, è circondato da **12 atomi** a distanza d .



$$t \simeq 1.05d$$



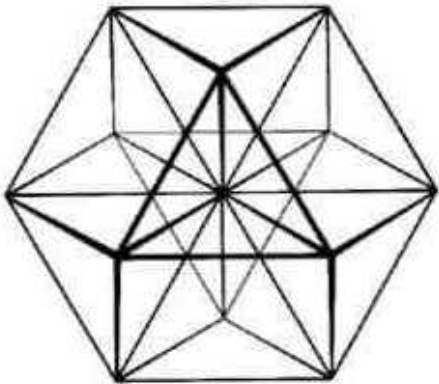
Qui i tetraedri non condividono facce, ma spigoli; il poliedro di coordinazione ha anche facce quadrate in cui solo due atomi sono a contatto. La distanza media tra gli atomi esterni è maggiore che nell'icosaedro.

varie strutture con $NC=12$

L'icosaedro realizza un buon compattamento *locale*: ci sono **12 atomi** in contatto con quello centrale, e *quasi* in contatto tra loro

Tuttavia su scala più ampia questa geometria non è efficiente perché anche l'**icosaedro non riempie lo spazio**

Nella struttura FCC ogni atomo, come nell'icosaedro, è circondato da **12 atomi** a distanza d .



$$t \simeq 1.05d$$



Qui i tetraedri non condividono facce, ma spigoli; il poliedro di coordinazione ha anche facce quadrate in cui solo due atomi sono a contatto. La distanza media tra gli atomi esterni è maggiore che nell'icosaedro. Analogamente in HCP.

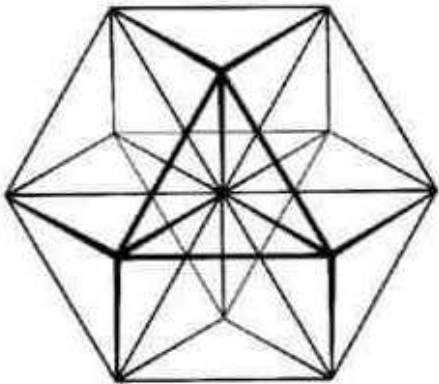
varie strutture con $NC=12$

L'icosaedro realizza un buon compattamento *locale*: ci sono **12 atomi** in contatto con quello centrale, e *quasi* in contatto tra loro

Tuttavia su scala più ampia questa geometria non è efficiente perché anche **l'icosaedro non riempie lo spazio**

Nella struttura FCC ogni atomo, come nell'icosaedro, è circondato da **12 atomi** a distanza d .

$$t \simeq 1.05d$$



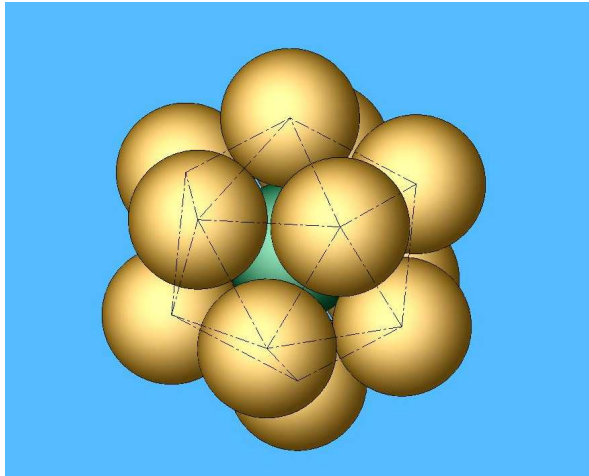
Qui i tetraedri non condividono facce, ma spigoli; il poliedro di coordinazione ha anche facce quadrate in cui solo due atomi sono a contatto. La distanza media tra gli atomi esterni è maggiore che nell'icosaedro. Analogamente in HCP.

La struttura dei primi vicini in FCC/HCP ha un'energia superiore a quella dell'icosaedro (De Graef and McHenry [4], p. 512); però **riempie lo spazio**¹⁰

¹⁰giustapponendo poliedri uguali sulle facce quadrate nelle 3 direzioni si costruisce il reticolo FCC

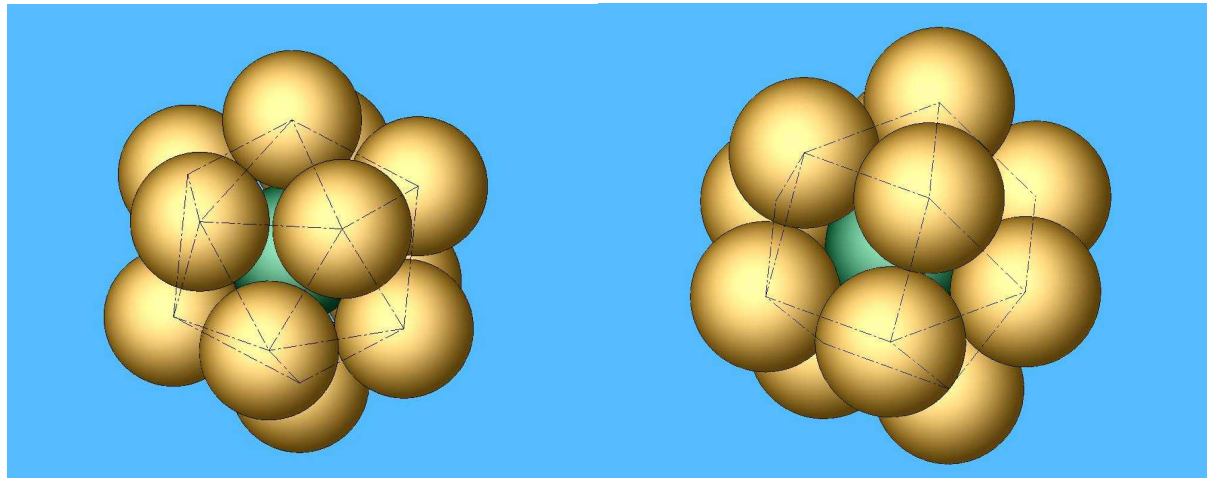
competizione tra FCC/HCP e icosaedro (1)

- La strategia del massimo compattamento locale (aggiungere tetraedri uniti per le facce) crea **vuoti** → la densità della struttura RCP che ne deriva diminuisce via via che cresce la dimensione del campione, fino a che (a circa 5000 atomi, [3, p 404]) diventa minore di quella di FCC/HCP



competizione tra FCC/HCP e icosaedro (1)

- La strategia del massimo compattamento locale (aggiungere tetraedri uniti per le facce) crea **vuoti** → la densità della struttura RCP che ne deriva diminuisce via via che cresce la dimensione del campione, fino a che (a circa 5000 atomi, [3, p 404]) diventa minore di quella di FCC/HCP

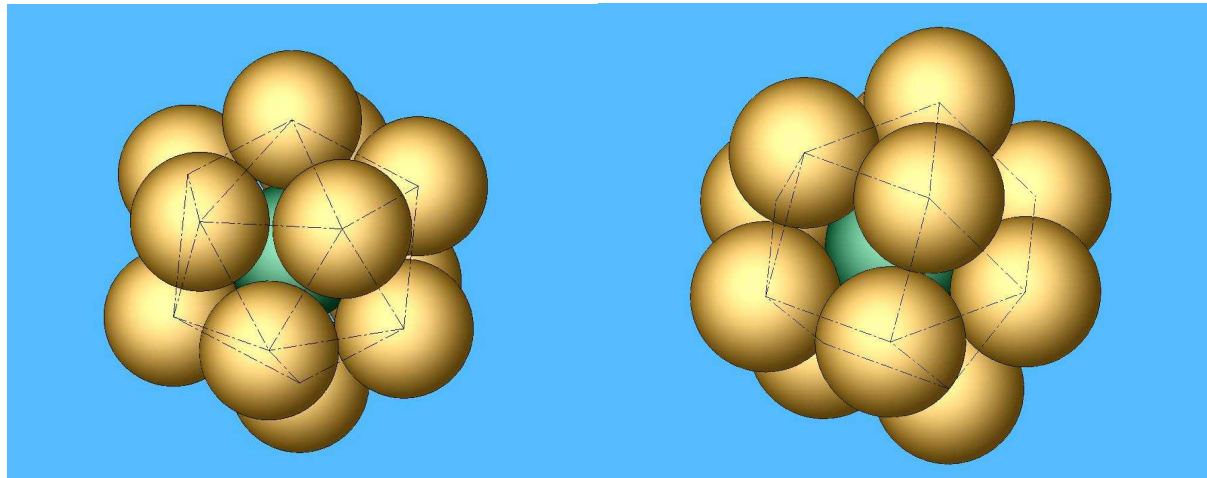


- Il criterio di FCC/HCP è di rinunciare fin dall'inizio a aggiungere tetraedri per le facce e creare una struttura con più vuoti a breve raggio che però a lungo raggio diventa più compatta grazie alla sua simmetria → capacità di riempire lo spazio

FCC/HCP sacrifica compattezza a *breve raggio* per aumentare quella a *lungo raggio*

competizione tra FCC/HCP e icosaedro (1)

- La strategia del massimo compattamento locale (aggiungere tetraedri uniti per le facce) crea **vuoti** → la densità della struttura RCP che ne deriva diminuisce via via che cresce la dimensione del campione, fino a che (a circa 5000 atomi, [3, p 404]) diventa minore di quella di FCC/HCP



- Il criterio di FCC/HCP è di rinunciare fin dall'inizio a aggiungere tetraedri per le facce e creare una struttura con più vuoti a breve raggio che però a lungo raggio diventa più compatta grazie alla sua simmetria → capacità di riempire lo spazio

FCC/HCP sacrifica compattezza a *breve raggio* per aumentare quella a *lungo raggio*

Quando si raffredda velocemente un fuso, la “fretta” di formare cluster locali compatti non dà il tempo alla struttura FCC/HCP di organizzarsi: si formano strutture amorfe riconducibili al RCP.

competizione tra FCC/HCP e icosaedro (2)

402

Y.Q. Cheng, E. Ma/Progress in Materials Science 56 (2011) 379–473

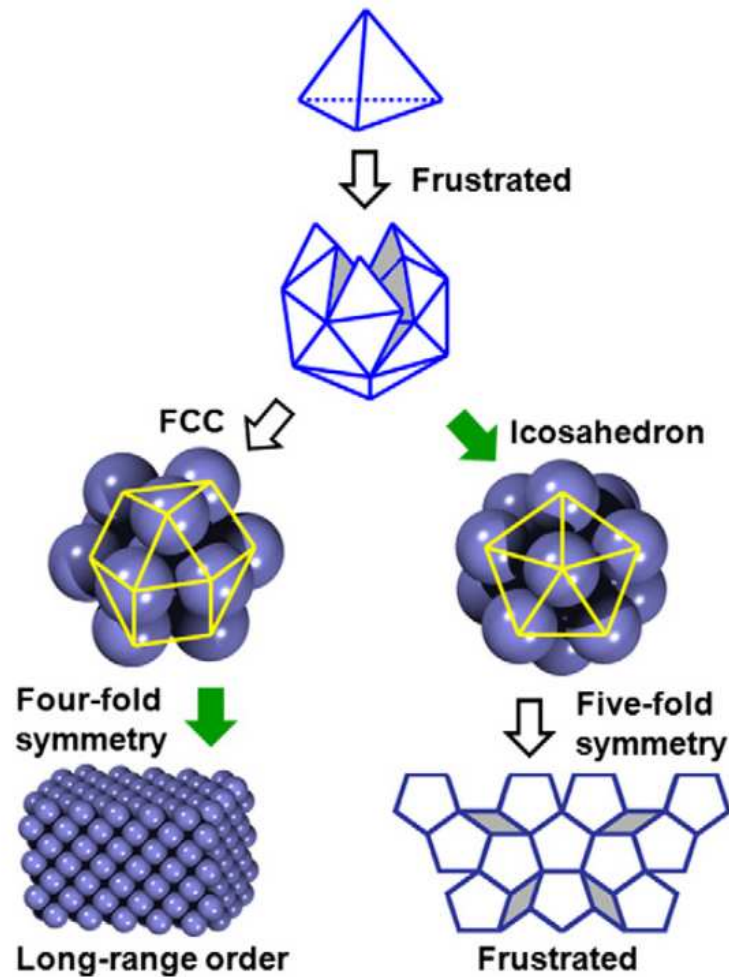
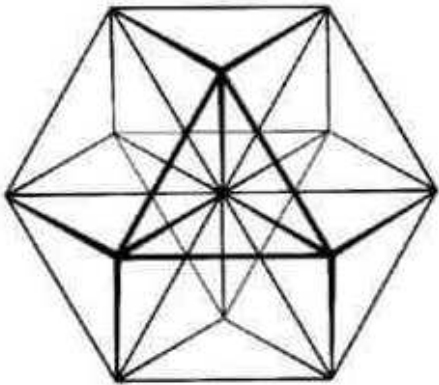


Fig. 16. Frustration map of the polytetrahedral packing of identical hard spheres. Green solid arrow points to the optimal choice at each stage.

proprietà dell'intorno atomico

Uno dei modi di caratterizzare una struttura atomica disordinata è descrivere l'intorno atomico. In 3D si studiano i poliedri in cui può essere scomposta la struttura; cioè quelle figure solide elementari la cui somma dà la struttura macroscopica.

Una scelta naturale è quella di usare i poliedri che hanno per vertici gli atomi e per spigoli i contatti tra i primi vicini. È quello che si fa normalmente in cristallografia e che abbiamo appena visto costruendo il solido a partire da tetraedri (e ottaedri, nel caso di HCP/FCC¹¹), regolari e non.



Notare che la scelta dei poliedri minimi in cui scomporre la struttura è un'astrazione geometrica che, come abbiamo notato all'inizio della lezione, non rispecchia necessariamente l'esistenza di legami chimici tra gli atomi connessi da uno spigolo. Anzi, la scelta è in certa misura arbitraria (come lo è la scelta di una cella cristallina):

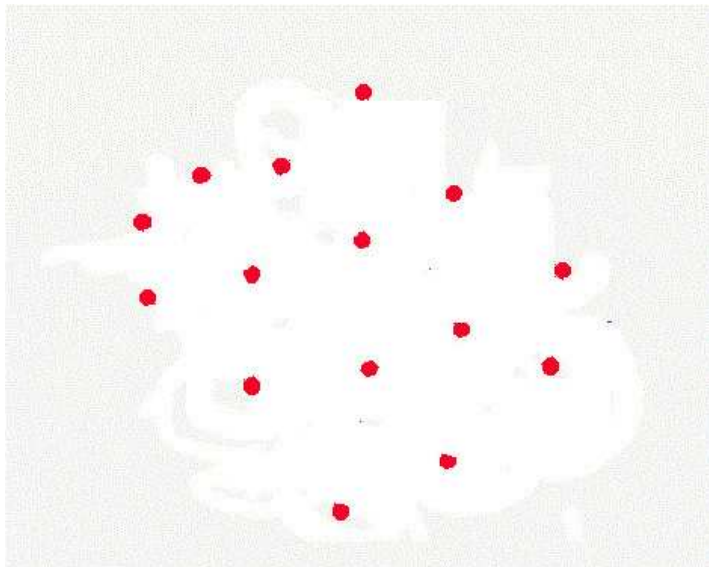
¹¹vedi figura; il poliedro totale rappresentato contiene esattamente 8 tetraedri+6/2 ottaedri; la cella cristallografica, cubica, ha per facce i quadrati circoscritti alle 6 facce quadrate e contiene altri 8/8 di ottaedro, appoggiati alle facce esterne dei tetraedri; totale=8 tetraedri e 4 ottaedri

proprietà dell'intorno atomico

Uno dei modi di caratterizzare una struttura atomica disordinata è descrivere l'intorno atomico. In 3D si studiano i poliedri in cui può essere scomposta la struttura; cioè quelle figure solide elementari la cui somma dà la struttura macroscopica.

Una scelta naturale è quella di usare i poliedri che hanno per vertici gli atomi e per spigoli i contatti tra i primi vicini. È quello che si fa normalmente in cristallografia e che abbiamo appena visto costruendo il solido a partire da tetraedri (e ottaedri, nel caso di HCP/FCC¹¹), regolari e non.

Notare che la scelta dei poliedri minimi in cui scomporre la struttura è un'astrazione geometrica che, come abbiamo notato all'inizio della lezione, non rispecchia necessariamente l'esistenza di legami chimici tra gli atomi connessi da uno spigolo. Anzi, la scelta è in certa misura arbitraria (come lo è la scelta di una cella cristallina):



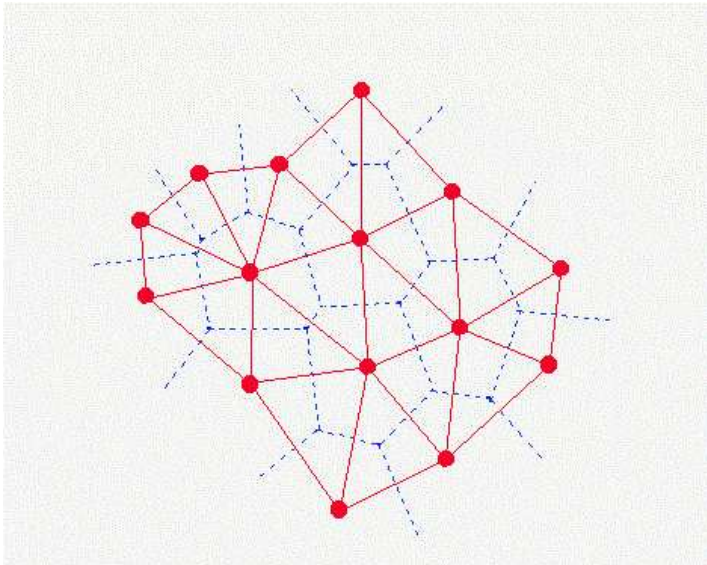
¹¹ vedi figura; il poliedro totale rappresentato contiene esattamente 8 tetraedri+6/2 ottaedri; la cella cristallografica, cubica, ha per facce i quadrati circoscritti alle 6 facce quadrate e contiene altri 8/8 di ottaedro, appoggiati alle facce esterne dei tetraedri; totale=8 tetraedri e 4 ottaedri

proprietà dell'intorno atomico

Uno dei modi di caratterizzare una struttura atomica disordinata è descrivere l'intorno atomico. In 3D si studiano i poliedri in cui può essere scomposta la struttura; cioè quelle figure solide elementari la cui somma dà la struttura macroscopica.

Una scelta naturale è quella di usare i poliedri che hanno per vertici gli atomi e per spigoli i contatti tra i primi vicini. È quello che si fa normalmente in cristallografia e che abbiamo appena visto costruendo il solido a partire da tetraedri (e ottaedri, nel caso di HCP/FCC¹¹), regolari e non.

Notare che la scelta dei poliedri minimi in cui scomporre la struttura è un'astrazione geometrica che, come abbiamo notato all'inizio della lezione, non rispecchia necessariamente l'esistenza di legami chimici tra gli atomi connessi da uno spigolo. Anzi, la scelta è in certa misura arbitraria (come lo è la scelta di una cella cristallina):

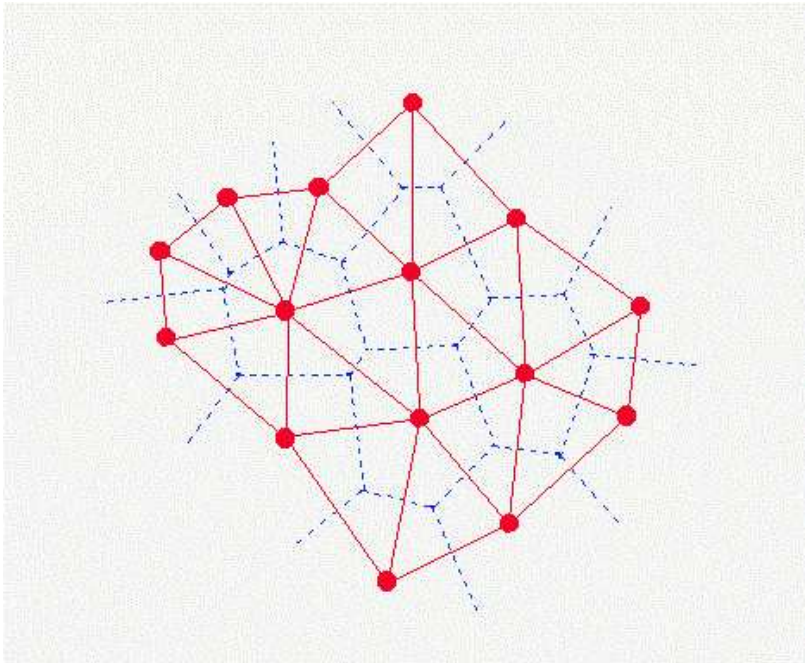


¹¹ vedi figura; il poliedro totale rappresentato contiene esattamente 8 tetraedri+6/2 ottaedri; la cella cristallografica, cubica, ha per facce i quadrati circoscritti alle 6 facce quadrate e contiene altri 8/8 di ottaedro, appoggiati alle facce esterne dei tetraedri; totale=8 tetraedri e 4 ottaedri

Voronoi

C'è un modo alternativo di descrivere queste strutture, basato sulla definizione di poliedri diversi ma sempre tali da riempire *completamente* lo spazio. In questi poliedri, detti p. di Voronoi, gli atomi invece di essere **ai vertici** sono **al centro**.

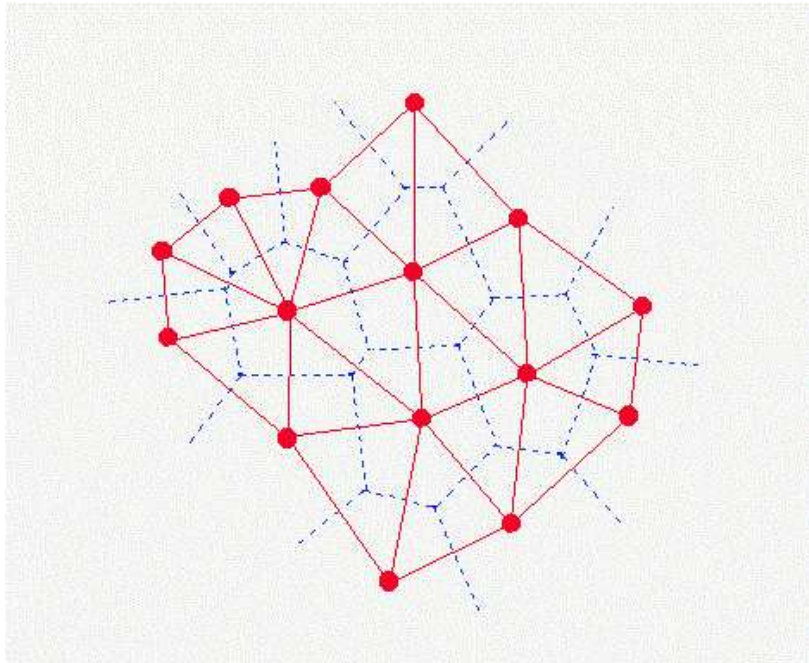
Per confrontarli vediamo ad esempio in 2D (atomi=punti rossi); lo spazio si può riempire con



Voronoi

C'è un modo alternativo di descrivere queste strutture, basato sulla definizione di poliedri diversi ma sempre tali da riempire *completamente* lo spazio. In questi poliedri, detti p. di Voronoi, gli atomi invece di essere **ai vertici** sono **al centro**.

Per confrontarli vediamo ad esempio in 2D (atomi=punti rossi); lo spazio si può riempire con

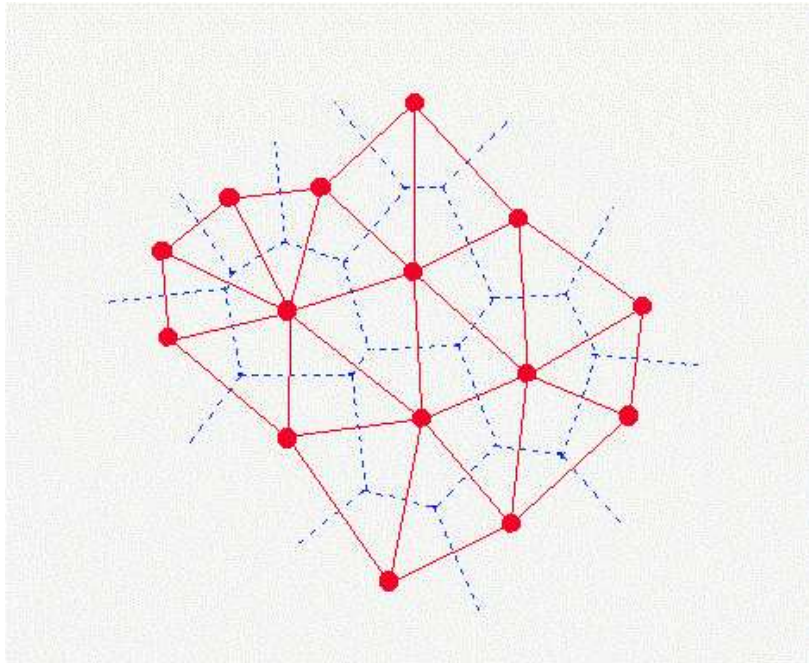


- poliedri reticolari (**triangoli rossi** nella figura), che hanno per vertice gli atomi

Voronoi

C'è un modo alternativo di descrivere queste strutture, basato sulla definizione di poliedri diversi ma sempre tali da riempire *completamente* lo spazio. In questi poliedri, detti p. di Voronoi, gli atomi invece di essere **ai vertici** sono **al centro**.

Per confrontarli vediamo ad esempio in 2D (atomi=punti rossi); lo spazio si può riempire con

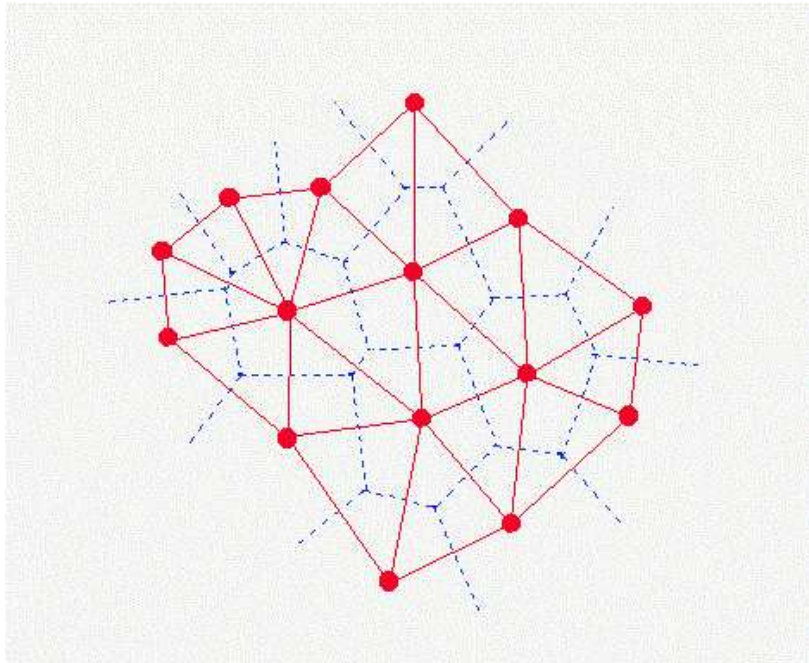


- poliedri reticolari (**triangoli rossi** nella figura), che hanno per vertice gli atomi
- poliedri di Voronoi (o celle di Wigner-Seitz) (**poligoni blu** nella figura)

Voronoi

C'è un modo alternativo di descrivere queste strutture, basato sulla definizione di poliedri diversi ma sempre tali da riempire *completamente* lo spazio. In questi poliedri, detti p. di Voronoi, gli atomi invece di essere **ai vertici** sono **al centro**.

Per confrontarli vediamo ad esempio in 2D (atomi=punti rossi); lo spazio si può riempire con

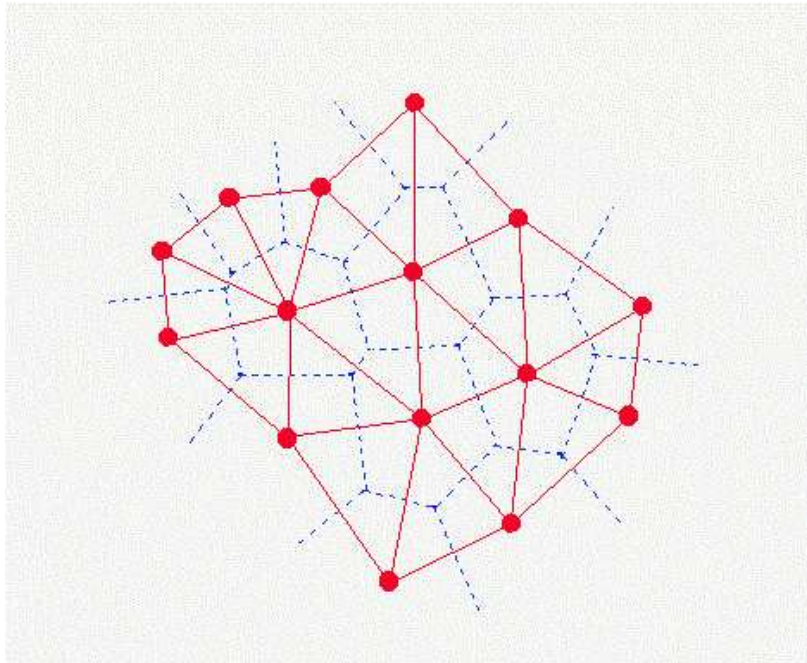


- poliedri reticolari (**triangoli rossi** nella figura), che hanno per vertice gli atomi
- poliedri di Voronoi (o celle di Wigner-Seitz) (**poligoni blu** nella figura)
- **il p. di Voronoi di un atomo è il luogo di tutti i punti che sono più vicini a quell'atomo che a qualunque altro**

Voronoi

C'è un modo alternativo di descrivere queste strutture, basato sulla definizione di poliedri diversi ma sempre tali da riempire *completamente* lo spazio. In questi poliedri, detti p. di Voronoi, gli atomi invece di essere **ai vertici** sono **al centro**.

Per confrontarli vediamo ad esempio in 2D (atomi=punti rossi); lo spazio si può riempire con



- poliedri reticolari (**triangoli rossi** nella figura), che hanno per vertice gli atomi
- poliedri di Voronoi (o celle di Wigner-Seitz) (**poligoni blu** nella figura)
- **il p. di Voronoi di un atomo è il luogo di tutti i punti che sono più vicini a quell'atomo che a qualunque altro**
- per costruire il poliedro di Voronoi si traccia la distanza dall'atomo ai suoi vicini e la si taglia nel punto medio con il piano perpendicolare: la figura così delimitata è il PdV¹²

¹²infatti i piani sono il luogo dei punti equidistanti dai due nodi

unicità del reticolo

Data una distribuzione di punti, i poliedri di Voronoi sono determinati in modo univoco.

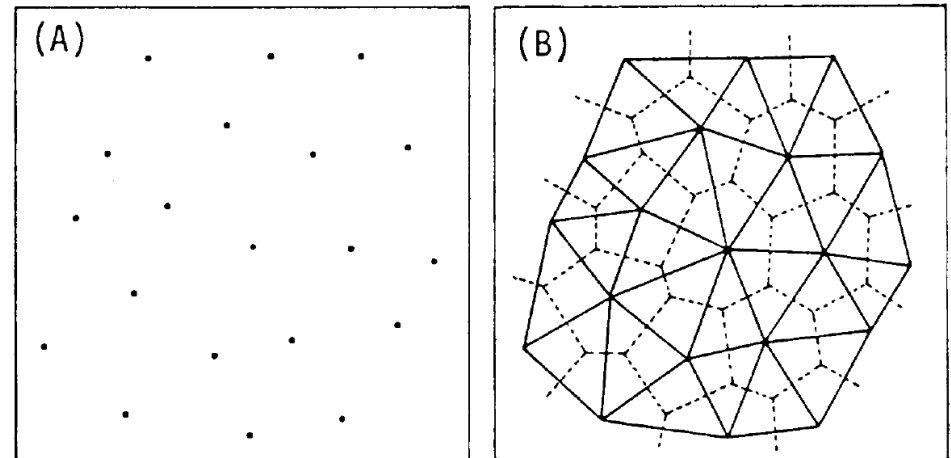
I poliedri reticolari invece possono essere scelti in modi diversi; c'è però una definizione (Zallen [22], sez. 2.5.1; Ogawa [12]) di poliedri reticolari legata a quella di PdV:

*due punti sono connessi se i loro PdV condividono una faccia (reticolo di **Delaunay**)*

che è univoca (tranne casi particolari, detti *degeneri*)

In generale:

- in 2D il reticolo di Delaunay è fatto di **triangoli**, e i PdV (=poligoni) **condividono vertici a 3 a 3**¹³
- in 3D il reticolo di Delaunay è fatto di **tetraedri**



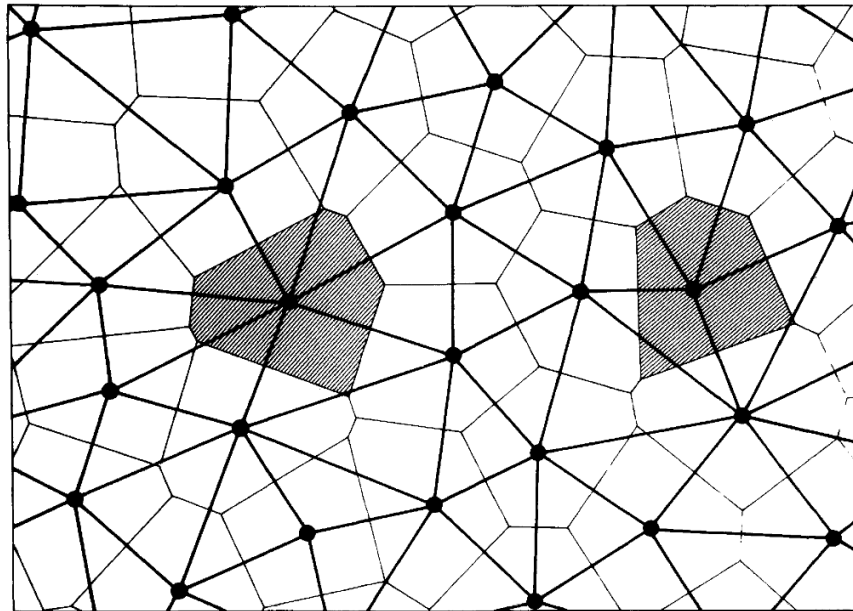
~~Le due scomposizioni dello spazio (poliedri di Voronoi e tetraedri di Delaunay) sono complementari~~

¹³Notare che i vertici dei PdV sono i *circocentri* dei triangoli del RdD

poliedri di Voronoi in 2D

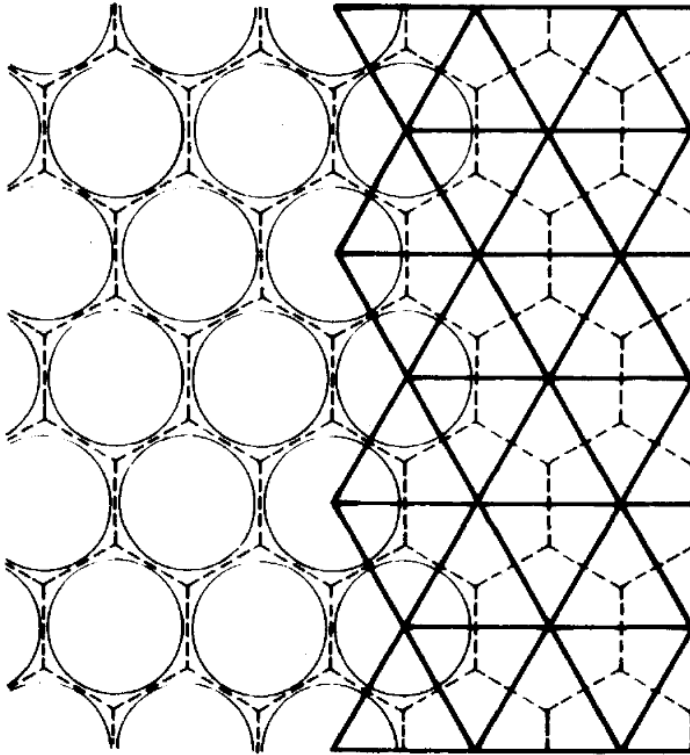
Un'altra rappresentazione dei due tipi di poliedri (poligoni) in 2D:

- poliedri reticolari: triangoli in grassetto
- poliedri di Voronoi: ombreggiati



Una possibile applicazione dei poliedri di Voronoi in 2D: assegnare ciascun punto del territorio alla stazione di pompieri più vicina

poliedri di Voronoi di strutture regolari compatte

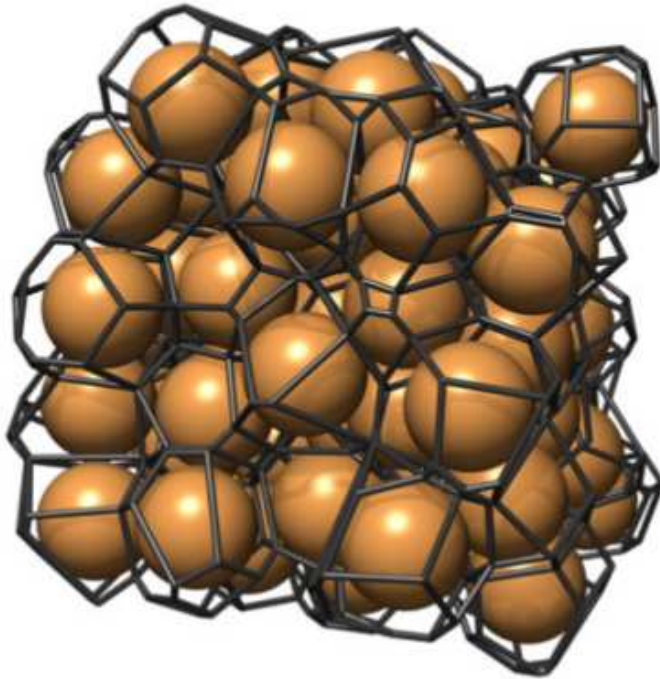


In 2D, in una struttura compatta regolare di “sfere” (cerchi in linea fine a sx)

- i “poliedri” reticolari sono triangoli equilateri (in grassetto), che connettono i centri degli atomi primi vicini
- i “poliedri” di Voronoi sono esagoni (tratteggiati)

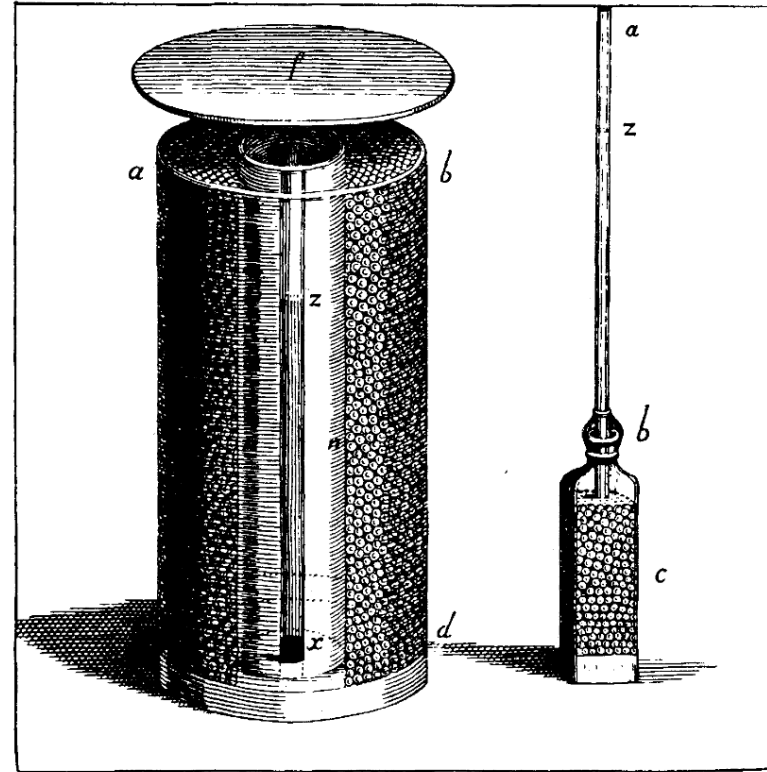
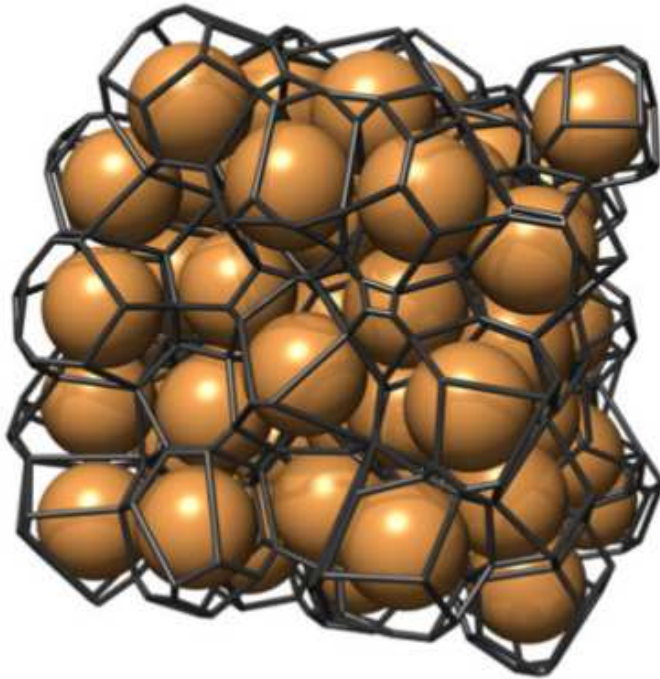
poliedri di Voronoi

Rappresentazione tridimensionale dei poliedri di Voronoi relativa ad una struttura disordinata di sfere



poliedri di Voronoi

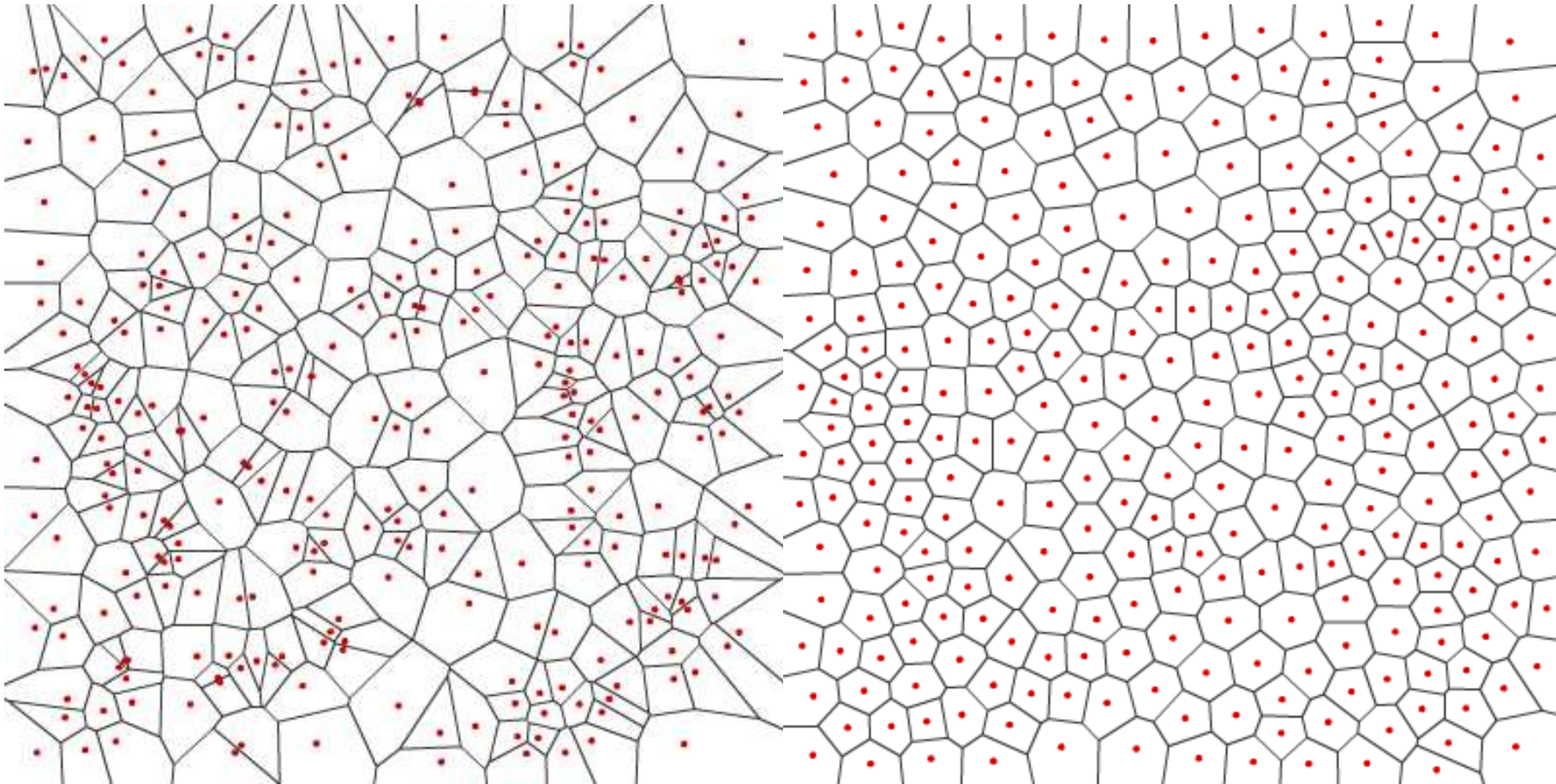
Rappresentazione tridimensionale dei poliedri di Voronoi relativa ad una struttura disordinata di sfere



Poliedri simili sono stati ottenuti in un citatissimo esperimento, pubblicato nel 1727 da Stephen Hales: piselli stipati in un contenitore chiuso da un coperchio con un peso si sono fatti gonfiare con l'acqua

PdV e grado di disordine

I PdV possono essere uno strumento per misurare il disordine delle strutture. In sistemi totalmente disordinati (gas) le proprietà dei PdV (volume, angoli, numero di facce) hanno distribuzione ampia¹⁴; in sistemi con SRO sono in intervallo più stretto



¹⁴Montoro and Abascal [11]

poliedri in strutture compatte, cristalline e disordinate (1)

Si possono confrontare le strutture compatte, regolari (FCC/HCP) e disordinate (RCP), sia attraverso i poliedri reticolari che quelli di Voronoi.

(1) poliedri reticolari:

- in strutture cristalline compatte come HCP e FCC i poliedri vengono chiamati “cavità” (*holes*): tetraedri regolari ($\frac{2}{3}$) e ottaedri regolari ($\frac{1}{3}$)
 - Questi poliedri regolari riempiono lo spazio. N.B.: non si può riempire lo spazio con *soli* ottaedri o *soli* tetraedri regolari!
- in RCP: cavità “canoniche” di **Bernal**
 - sono poliedri derivati *con piccole distorsioni* da 5 tipi di poliedri a facce triangolari equilateri:

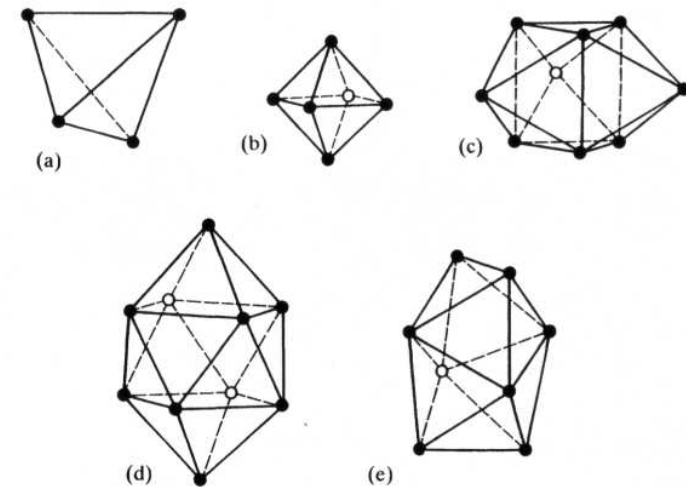


Figure 5-38. The “canonical holes” of Bernal. (a) Tetrahedron. (b) Octahedron. (c) Trigonal prism (shown capped with half-octahedra at each of the three rectangular faces). (d) Archimedean anti-prism (shown capped with half-octahedra on the bottom and the top faces). (e) Tetragonal dodecahedron.

tetraedri (a) $\sim 80\%$; ottaedri (b) $\sim 10\%$ ¹⁵

¹⁵Bernal [1]; (Chaudhari and Turnbull [2] ha 84% e 5%)

note sulle cavità di Bernal

Notare che in RCP le cavità di Bernal

- sono leggermente distorte (v. i 20 tetraedri che formano un icosaedro)
- sono tali che al loro interno non può trovare posto una sfera delle stesse dimensioni (altrimenti la struttura si potrebbe comprimere ulteriormente!)

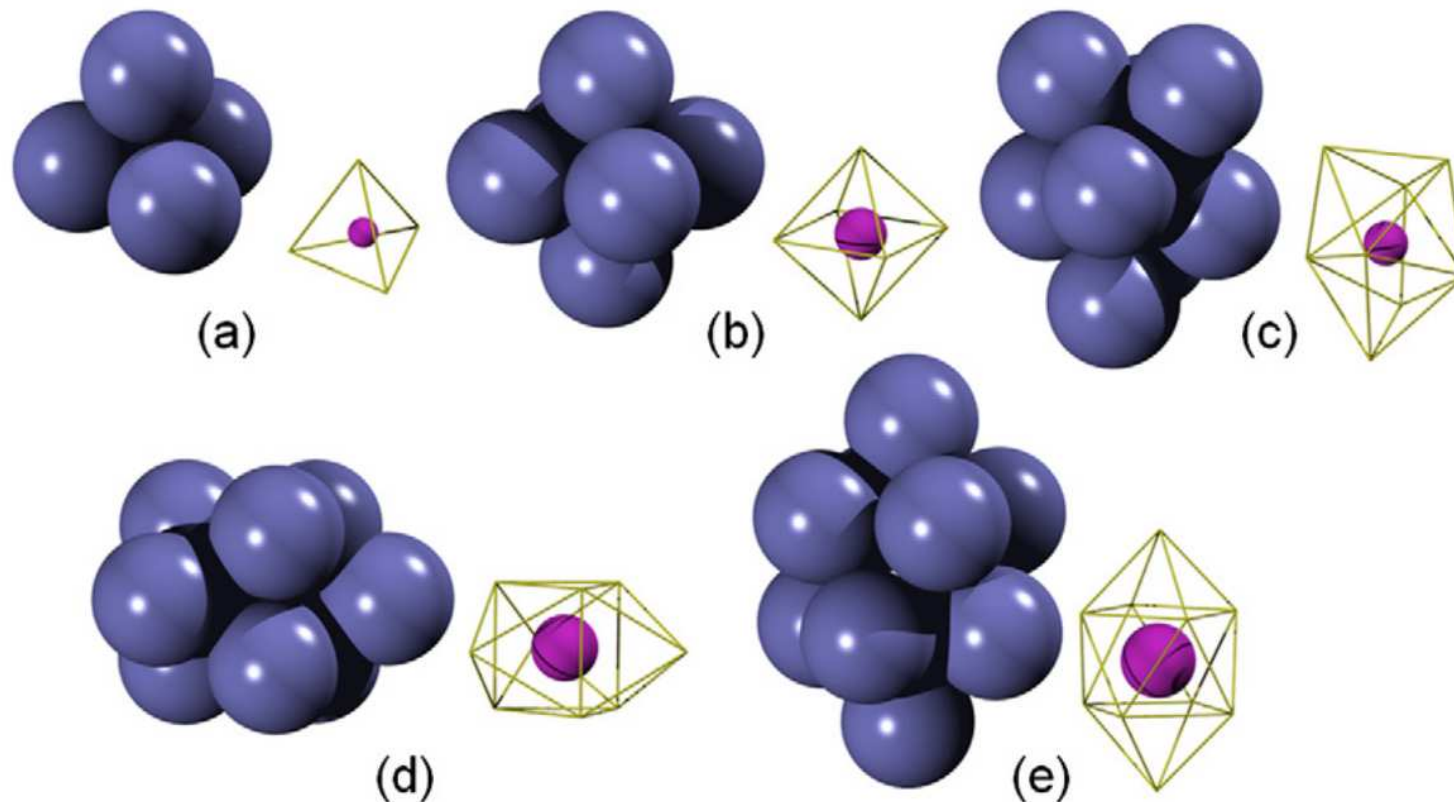
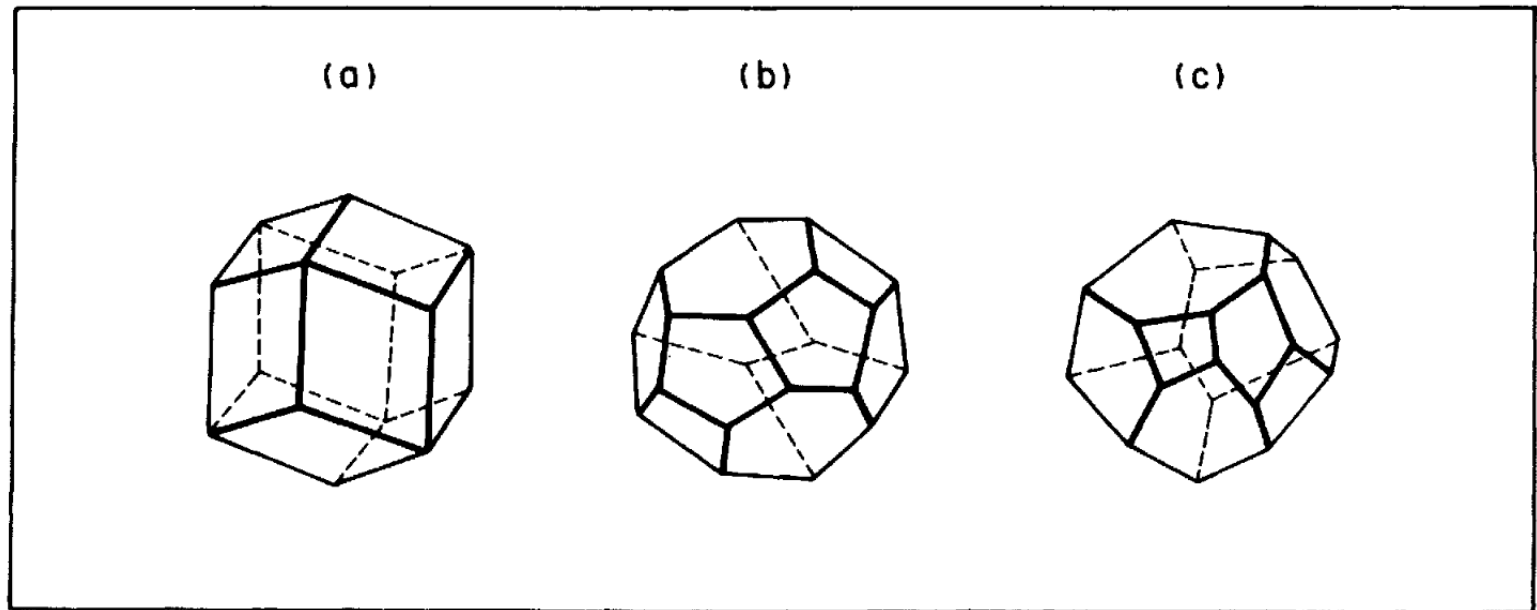
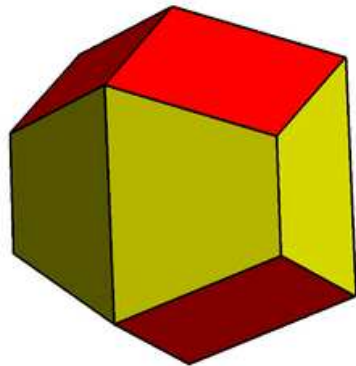


Fig. 15. Bernal's canonical holes: (a) tetrahedron (b) octahedron (c) tetragonal dodecahedron (d) trigonal prism capped with three half octahedra (e) Archimedean antiprism capped with two half octahedra. In each panel, the left figure shows the hard sphere packing surrounding the hole, and the right figure shows the hole in the center (the radius of the pink sphere corresponds to the size of the hole).

poliedri in strutture compatte, cristalline e disordinate (2)

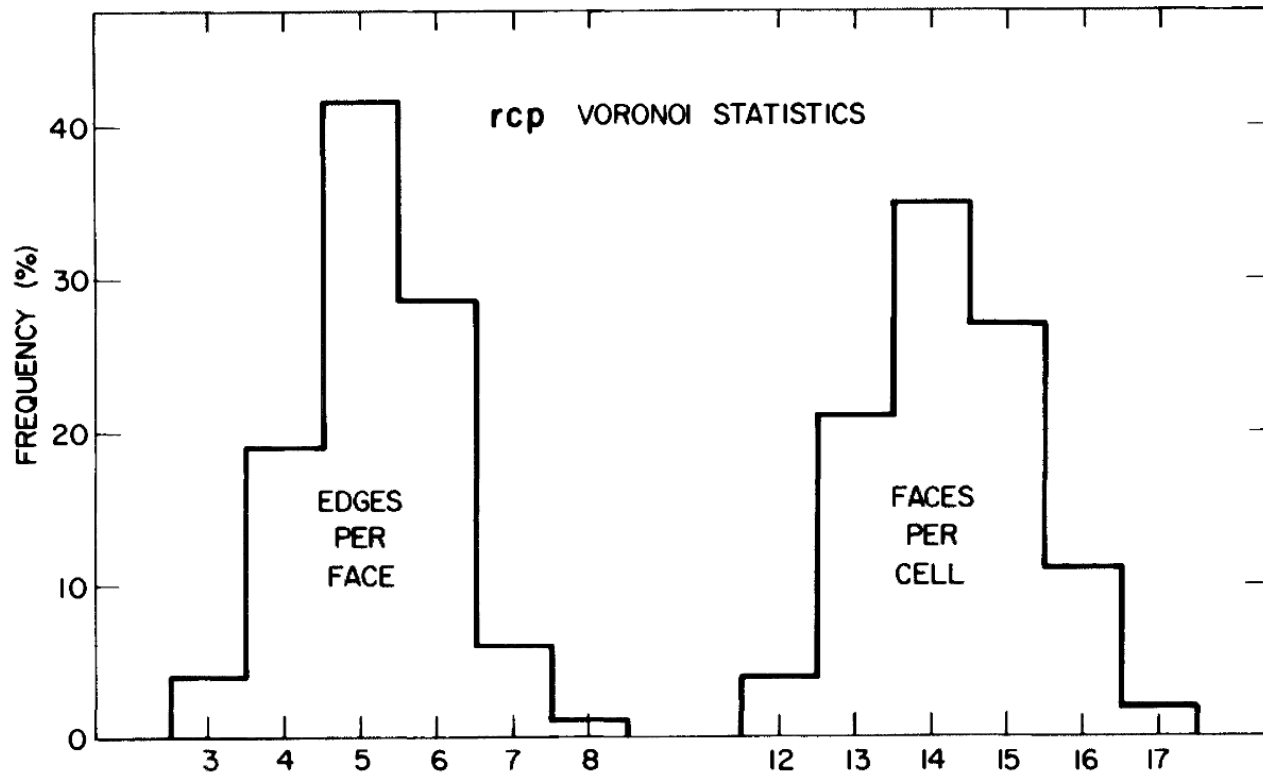
(2) poliedri di Voronoi in strutture compatte:

- cristalline:
 - FCC: dodecaedro rombico (a)¹⁶;
 - HCP: dodecaedro trapezo-rombico (colorato)
- RCP: molti tipi di PdV, ad es. (b) e (c), con numero di facce = 12 ÷ 17



statistica dei poliedri di Voronoi in RCP

Questa è la statistica dei PdV in RCP (Finney, 1970): numero di facce (a dx) e numero di lati, o vertici, per faccia (sx)



- Per confronto, in strutture FCC/HCP:
facce per cella = 12; lati per faccia = 4 (FCC); 4 o 5 (HCP)
- il numero di facce per cella definisce il “numero di **vicini geometrici**” (gli atomi il cui PdV è in contatto con quello dell’atomo dato), che è maggiore del numero dei “**primi vicini**” (atomi in contatto con l’atomo dato)¹⁷

confronto tra struttura RCP e FCC/HCP

Riassumiamo le proprietà delle strutture compatte, regolari e disordinata:

		FCC	HCP	RCP
densità $\phi = \frac{N}{V/D^3}$		0.74048		0.637
pol. reticolari	<i>tetraedri</i>	$\frac{2}{3}$		~ 80%
	<i>ottaedri</i>	$\frac{1}{3}$		~ 10%
	<i>altri (Bernal)</i>	0		~ 10%
pol. di Voronoi	<i>facce</i>	12		12 ÷ 17 (max a 14)
	<i>lati / faccia</i>	4	4 o 5	3 ÷ 8 (max a 5)

Riassunto: Random Close Packing

- sperimentalmente si vede che compattando disordinatamente sfere dure si tende ad una struttura limite: il RCP, caratterizzato da particolari proprietà d'insieme o statistiche:
 - $g(r)$
 - distribuzione dei poliedri
 - densità 0.637 (cfr HCP/FCC = 0.74048)
Tra RCP e HCP/FCC c'è competizione tra compattezza
 - a breve raggio (maggiore in RCP)
 - a lungo raggio (maggiore in FCC/HCP)
 - distribuzioni di atomi nello spazio possono essere caratterizzate da poliedri
 - reticolari (=i cui vertici sono i nodi del r.)
 - di Voronoi (luogo dei punti più vicini a un atomo)
- I PdV di un RCP hanno 12 ÷ 17 facce (max a 14), le facce hanno 3 ÷ 8 lati/vertici (max a 5)

[Introduzione](#)

[Continuous Random Network](#)

[modello a cristalliti](#)

[Random Close Packing](#)

Bibliografia

❖ Testi utilizzati

❖ Riferimenti

[Quesiti](#)

Bibliografia



Testi utilizzati

I testi di riferimento per questa lezione sono:

- *Varshneya [19], sec 3.1: Structural Theories of Glass Formation; sec. 3.2: Russian Workers' Criticism of Zachariasens' Hypothesis; bond models e RCP sono illustrati in ch. 5 insieme alla descrizione delle strutture a cui si applicano*
- *Zallen [22], sec. 2.4: Random Close Packing; sec. 2.5: Continuous Random Network*

Approfondimenti sui *bond model* in

- *Micoulaut [10]: lecture 3: Simple Bond Models*

Riferimenti

- [1] John Desmond Bernal. The bakerian lecture, 1962. the structure of liquids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 280(1382):299–322, 1964.
- [2] P Chaudhari and D Turnbull. Structure and properties of metallic glasses. *Science*, 199(4324):11–21, 1978.
- [3] Y.Q. Cheng and E. Ma. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 56(4):379 – 473, 2011. ISSN 0079-6425. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.12.002>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642510000691>.
- [4] Marc De Graef and Michael E McHenry. *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*. Cambridge University Press, 2007.
- [5] S. R. Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman London ; New York, 1984. ISBN 0582446368.
- [6] John L. Finney. Bernal's road to random packing and the structure of liquids. *Philosophical Magazine*, 93(31-33):3940–3969, 2013. doi: 10.1080/14786435.2013.770179. URL <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2013.770179>.
- [7] B L Halpapp and S M Lindsay. Rigidity percolation in the germanium-arsenic-selenium alloy system. *Physical Review Letters*, 57(7):847, 1986.
- [8] Leonid Lichtenstein, Christin Buechner, Bing Yang, Shamil Shaikhutdinov, Markus Heyde, Marek Sierka, Radoslaw Wlodarczyk, Joachim Sauer, and Hans-Joachim Freund. The atomic structure of a metal-supported vitreous thin silica film. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(2):404–407, 2012. ISSN 1521-3773. doi: 10.1002/anie.201107097. URL <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201107097>.
- [9] P. Lucas. Mean coordination and topological constraints in chalcogenide network glasses. In Jean-Luc Adam and Xianghua Zhang, editors, *Chalcogenide Glasses*, pages 58 – 81. Woodhead Publishing, 2014. ISBN 978-0-85709-345-5. doi: <http://dx.doi.org/10.1533/9780857093561.1.58>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857093455500039>.
- [10] M. Micoulaut. "Atomistic Modeling of Glass Structure and Glass Properties", 2013. URL http://www.lptl.jussieu.fr/user/mmi/IMI_lecture/.
- [11] Jcg Montoro and Jlf Abascal. The Voronoi Polyhedra as tools for structure determination in simple disordered-systems. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 97(16):4211–4215, APR 22 1993. ISSN 0022-3654. doi: {10.1021/j100118a044}.
- [12] T. Ogawa. Problems in a digital description of a configuration of atoms and some other geometrical topics in physics. In Fumiko Yonezawa and Toshiyuki Ninomiya, editors, *Topological Disorder in Condensed Matter*, volume 46 of *Springer Series in Solid-State Sciences*, pages 60–77. Springer Berlin Heidelberg, 1983. ISBN 978-3-642-82106-6. doi: 10.1007/978-3-642-82104-2_6. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-82104-2_6.



[Introduzione](#)

[Continuous Random Network](#)

[modello a cristalliti](#)

[Random Close Packing](#)

[Bibliografia](#)

[Quesiti](#)

❖ Possibili domande

Quesiti



Possibili domande

[Introduzione](#)

[Continuous Random Network](#)

[modello a cristalliti](#)

[Random Close Packing](#)

[Bibliografia](#)

[Quesiti](#)

[❖ Possibili domande](#)

- Dimostrare che in un CRN con $n = 4$ i vincoli in eccesso sono 4
- Dimostrare che in SiO_2 il numero di vincoli in eccesso è uguale al numero di angoli $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$
- Perché i calcogenuri di elementi del gruppo 15, tipo $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$, sono i candidati ideali per verificare la teoria della rigidità?