UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BARI ALDO MORO ANNO ACCADEMICO 2016/17

DIPARTIMENTO INTERATENEO DI FISICA

Programma dell'insegnamento di: Cristallografia con laboratorio

Corso di Laurea Triennale in Scienza dei Materiali

SSD insegnamento Geo/06 CFU 7 ore lezione 40 ore eserc.15 ore labor. 15

Finalità del corso: La cristallografia è una scienza interdisciplinare che copre un'ampia area di studio, che va dalla biologia alle scienze della terra, dalla matematica alle scienze dei materiali. Il suo ruolo nel panorama scientifico internazionale sta crescendo per via del contributo che essa può dare a diversi settori quali per esempio strutture biologiche, proprietà dei materiali, superconduttori e transizioni di fase. Essa risulta fondamentale per la caratterizzazione alla scala atomica dei materiali cristallini. Lo socpo del corso è conoscere i principi basi della diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Sviluppare le competenze teoriche, pratiche e strumentali per eseguire con successo e spirito critico una determinazione strutturale.

Contenuti del corso (in dettaglio - lingua italiana - aggiungere righe se necessario)

La cristallografia nella scienza dei materiali

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

Stato cristallino e simmetria

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

Diffrazione dei raggi X nei cristalli

N.B. Barrare quello che non interessa

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

Il problema della fase

Relazione tra fattore di struttura e densità elettronica. Descrizione della densità elettronica attraverso una serie di Fourier: sintesi di Fourier. Origine del problema della fase. Messa in scala dei riflessi col diagramma di Wilson. Soluzione del problema della fase. Sintesi Patterson e metodo dell'atomo pesante. Sezioni di Harker. Metodi diretti: relazioni $\Sigma 1$ e $\Sigma 2$. Invarianti di struttura e seminvarianti di struttura. Metodo della carica fluttuante.

Il raffinamento strutturale

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

Tecniche sperimentali di diffrazione dei raggi X

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

Esperienze di Laboratorio

N.B. Barrare quello che non interessa

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

Contenuti del corso (in lingua inglese)

Crystallography in materials science
Introduction to the course. Examples of the contributions of crystallography in various scientific fields such as materials science, mineralogy, chemistry, earth science, physics of solid state, cultural and planetary studies goods. Historical notes on the birth and development of crystallography: from Theophrastus to Bragg.

Crystalline state and symmetry
Definition of crystal and of the translational periodicity. Crystal lattice and unit cell. Mathematical description of the crystal. Symmetry operators: inversion center, rotational and screw axes and glide and symmetry mirrors. Symmetry groups. Crystal systems. Bravais cells. Space groups: Herman-Mauguin notation. Diagram of a space group: equivalent positions, positions of the symmetry elements, special positions and asymmetric unit. International Tables for crystallography.

X-ray diffraction single crystal
Electromagnetic waves. Thompson and Compton scattering. Analogy between the X-ray and optical diffraction. Laue and Bragg laws. Reciprocal lattice. Relationship between direct and reciprocal space. Metric matrix. Ewald sphere and limit sphere. Intensity of a diffraction reflection. Scattering from a single atomic electron. Scattering from single atom: atomic diffusion factor. Thermal displacement factor. Factor structure and its relation with the electron density. Friedel law and Laue classes. Symmetry operators into the reciprocal space: systematic extinctions.

The phase problem
Description of the electron density using Fourier series: the Fourier synthesis. Origin of the phase problem. Scaling of the reflexes: the Wilson plot method. The phase problem solution. Patterson synthesis and heavy atom method. Harker sections. Direct methods: $\Sigma 1$ and $\Sigma 2$ relations. Structure invariants and structure seminvariants. Method of the flipping charge.

The structure refinement
Linear least squares: the matrix of normal equations ad the covariance matrix. Non-linear least squares solution: the use of Taylor series. Refinement parameters. Constraints and restraints. Figures of merit.

Experimental techniques
N.B. Barrare quello che non interessa

Kinematic and dynamic theory. Experimental intensity of a reflection. Automatic single crystal X-ray diffractometer. X-ray sources: x-ray tube, synchrotron light and monochromatization. X-ray detectors. Steps of a single crystal X-ray data collection: selection of the single crystal, screening and determination of the unit cell, intensities collection, data reduction (integration, refinement of cell parameters and correction for the absorption), determination of the space group.

Laboratory experiments

X-ray data collection of a single crystal. Determination of the unit cell and of the orientation matrix. Data reduction. Determination of the space group. Guided structural refinements of organic and inorganic structure with ambiguous space groups and structural disorders.

Bibliografia

C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, M. Milanesio, G. Gilli, P. Gilli, G. Zanotti, G. Ferraris. Fudamentals of Crystallography, 3rd Edition, Oxfrod University Press, 2011.

V. K. Pecharsky and P.Z. Zavalij. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, 2nd Edition, Springer, New york, 2009 (Cap. da 1 a 3);

C. Hammond. The basic of crystallography and diffraction, 3rd Edition, Oxfrod University Press, 2009.

W. Massa. Crystal stucture determination, 2nd Edition, Springer, Berlin, 2004.

Lucidi delle lezioni.

modalità espletamento prova di esame (scritto, orale, scritto e orale, altro..)

orale

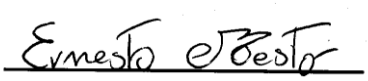
E-mail del docente e/o suoi collaboratori ernesto.mesto@uniba.it

ricevimento studenti: dalle 10 alle 12; presso l'ufficio del docente, ubicato nel dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali

nei giorni di martedì e giovedì; periodo dal 01/10/16 al 30/09/2017

Bari, 19.07.2015

Firma leggibile



N.B. Barrare quello che non interessa