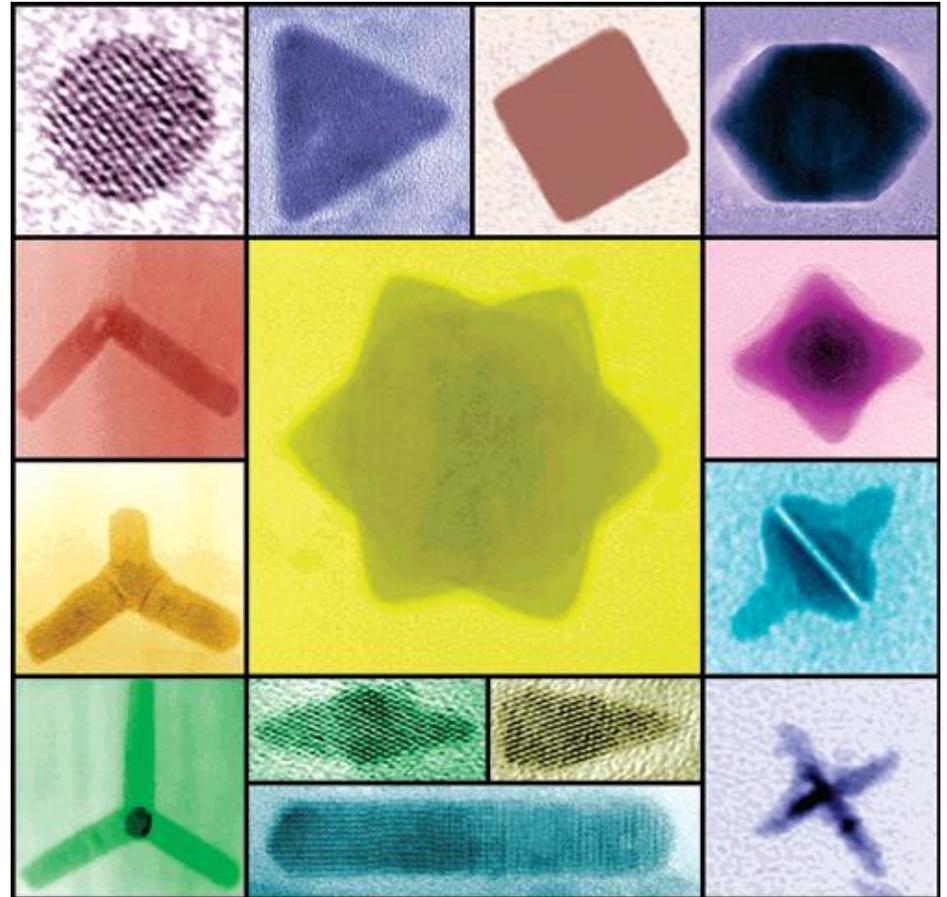


Simmetria in Nanocristalli

Ruffo Riccardo

Dipartimento di Scienza dei Materiali



Conclusioni

L'analisi della simmetria cristallina è un interessante esercizio di logica matematica.

La simmetria cristallina determina delle proprietà nei materiali che dipendono dal tipo di arrangiamento e non dalle caratteristiche intrinseche degli atomi/molecole.

Quando le dimensioni dei cristalli diminuiscono, i materiali che ne derivano hanno proprietà nuove e inconsuete. Queste proprietà che dipendono sia dal **rapporto superficie/volume**, sia dalla specifica **forma (morfologia)** del nanocristallo.

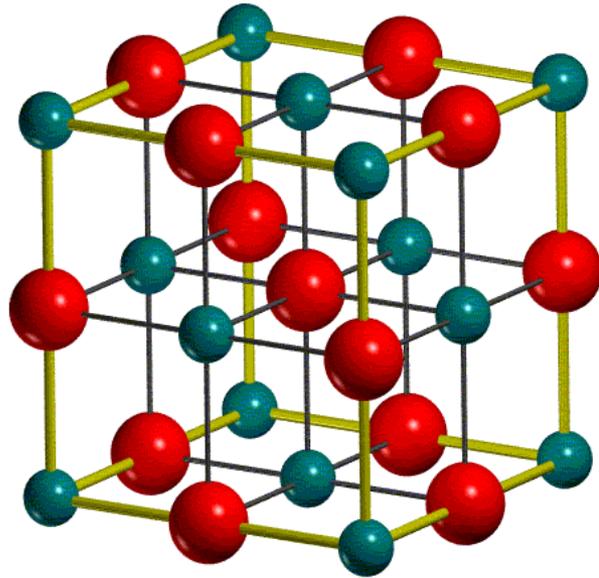
La morfologia del nanocristallo può essere controllata in crescita con diverse strategie.

Le diverse morfologie possono essere sfruttate per ottimizzare le proprietà e ottenere materiali sempre più performanti.

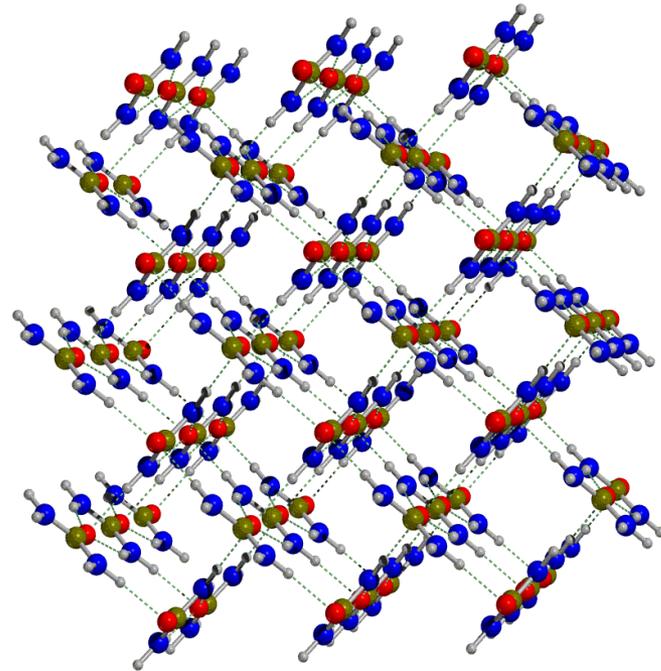
La simmetria cristallina = simmetria spaziale: cosa è e cosa ne consegue

Caratteristica intrinseca dello stato cristallino: un cristallo (perfetto) è la ripetizione infinita di una struttura di base.

Un cristallo perfetto è un oggetto **omogeneo** e **periodico**.



Cristallo ionico (MgO)



Cristallo molecolare (urea)

Descrizione della struttura

Due approcci :

- 1) Metodo induttivo: dal caso particolare alla legge universale. Ho a disposizione varie strutture, studio le analogie e descrivo le varie possibilità
- 2) Metodo deduttivo: dall'universale al particolare. Analisi delle diverse possibilità di impaccamento di atomi (o molecole) a determinare delle categorie generali di strutture. I singoli casi sperimentali rientreranno poi in una categoria.

Il Crystallography Open Database ha (25/02/2019) **403729** strutture (391723 a marzo 2018).

Oggi noi utilizziamo il secondo approccio, le categorie generali di strutture si chiamano **GRUPPI SPAZIALI**.

I gruppi spaziali sono **230**. Qualsiasi struttura cristallina, i cui i costituenti riempiono omogeneamente e periodicamente lo spazio, rientra in uno di questi gruppi.

La costruzione della simmetria spaziale: da dove partiamo

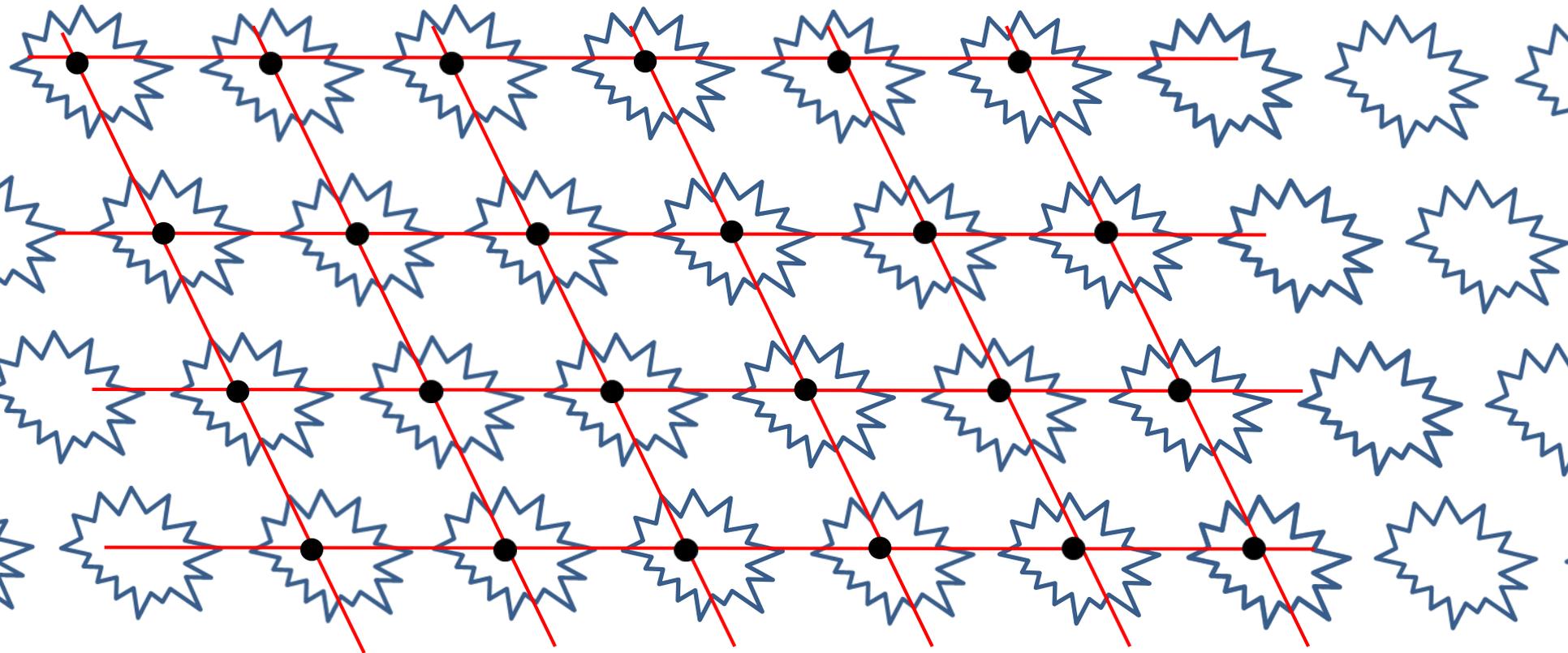
Partiamo da oggetti (3D) o forme (2D) del tutto irregolari. Come posso riempire lo spazio (il piano) in maniera omogenea e periodica?

Il caso più semplice è disporre la forma alla stessa distanza (passo) nelle tre (due) direzioni, come vuole la regola di periodicità.

A questo punto associamo a ogni oggetto un punto, rispettando le spaziature oggetto-oggetto. Unendo i punti, avremo un reticolo che rappresenta la distribuzione spaziale dei nostri oggetti.

La posizione del primo punto è arbitraria, scelta questa tutti gli altri saranno spazati del passo.

La costruzione della simmetria spaziale: Oggetti, punti e reticoli



A ogni oggetto posso assegnare un punto, l'unione di vari punti è il reticolo. Il passo sarà rispettato, anche se dove mettere il primo punto è arbitrario.

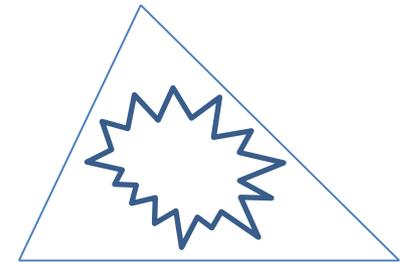
La costruzione della cella

L'idea di mettere tutti gli oggetti alla stessa distanza nelle varie direzioni è però solo una delle possibilità.

Definiamo il motivo asimmetrico è la più piccolo oggetto che deve essere definito per riprodurre il cristallo.



Il motivo asimmetrico è contenuto in una porzione di spazio (unità asimmetrica). I confini della porzione spaziale sono arbitrari, non la sua area che è la più piccola in grado di delimitare l'oggetto tenendo conto della distanza dal prossimo oggetto.

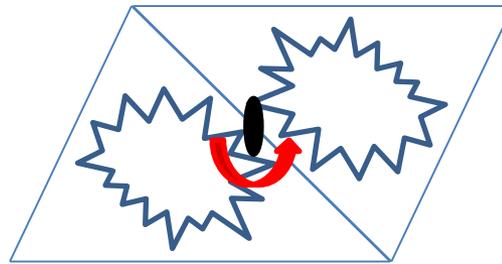


Il secondo (terzo, quarto, etc.) oggetto potrebbe essere messo in una posizione «speciale» ottenuta per rotazione, inversione o riflessione dal primo. In questo caso associo un punto a più oggetti (più unità asimmetriche).

Esempio di cella a due oggetti con simmetria 2

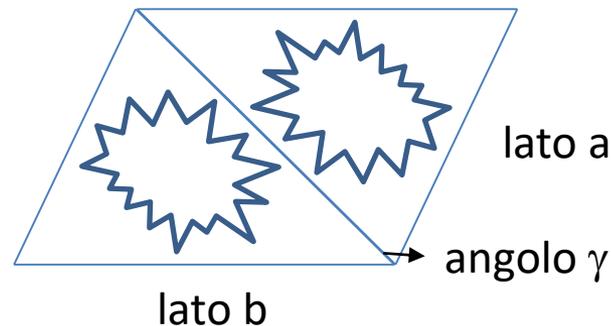
Il motivo (unità) asimmetrico viene replicato mediante simmetria puntuale (uguale a quella molecolare) per generare l'unità ripetente.

Esempio: mediante un asse di rotazione di 180° (asse 2) perpendicolare al piano delle slide (simbolo \bullet).



Rotazione di 180°

L'operazione genera una unità ripetente (cella) formata da due unità asimmetriche



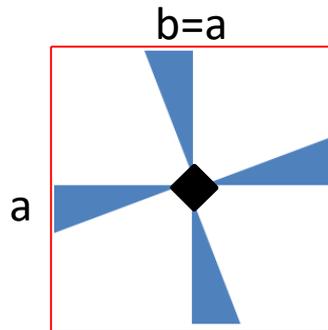
Modi di generazione della cella:

Esistono tre classi di operazioni nella generazione della cella:

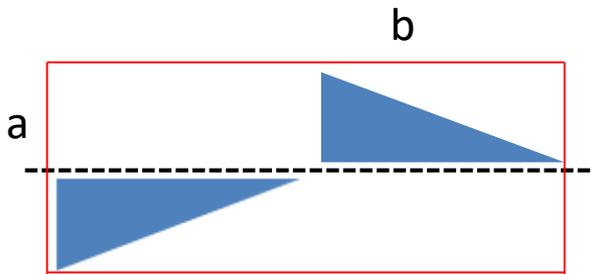
- Le simmetrie puntuali (assi di rotazione, piani di riflessione, inversioni)
- Le simmetrie traslazionali (operazioni di centratura)
- Le simmetrie rototraslazionali (rotazioni/riflessioni + traslazioni)



Oggetto asimmetrico



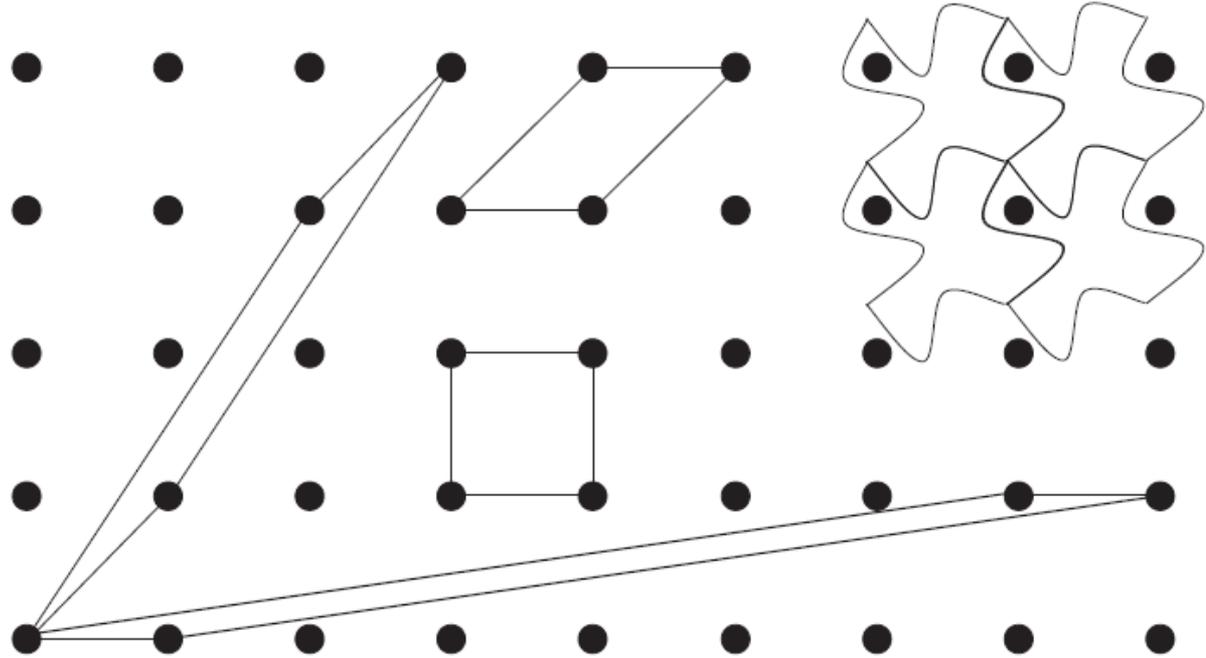
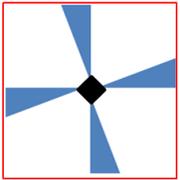
Cella generata mediante asse di rotazione di 90° perpendicolare al piano. Nella cella ci sono 4 oggetti asimmetrici (4 unità asimmetriche)



Cella generata mediante riflessione rispetto alla linea tratteggiata e traslazione di $0.5 \times b$ lungo verso destra. Nella cella ci sono 2 oggetti asimmetrici (2 unità asimmetriche)

Celle e reticoli:

La collezione di oggetti è l'unica cosa «reale» del sistema, il resto (celle, reticoli) appartiene alla sua rappresentazione. Quindi la rappresentazione è arbitraria (il reticolo, l'origine, la cella...).



In questo reticolo di passo quadrato in 2D, tutte le celle riportate sono plausibili e hanno la stessa area. Nella loro descrizione matematica, però, ci sono celle più complesse e meno complesse. Nelle celle a parallelogramma, infatti, dovrei specificare 3 parametri reticolari (2 lati e l'angolo), mentre la descrizione matematica di quella curvilinea è molto complicata. **Il quadrato (1 solo parametro) rimane la scelta più conveniente.**

Quanti modi esistono per generare una cella?

Utilizzando forme regolari opportune, alcune possono essere escluse, perché non sono adatte alla tassellazione completa dello spazio. Quindi le celle possono avere solo determinate forme, nel caso della tassellatura non posso usare pentagoni:

parallelogramma, $a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$



asse di rotazione 2

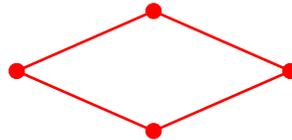
rettangolo,

$a \neq b, \gamma = 90^\circ$



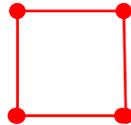
asse di rotazione 2, due piani di riflessione

rombo, $a = b, \gamma \neq 90^\circ$



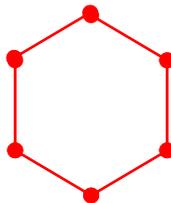
asse di rotazione 2, due piani di riflessione

quadrato, $a = b, \gamma = 90^\circ$



asse di rotazione 4, quattro piani di riflessione

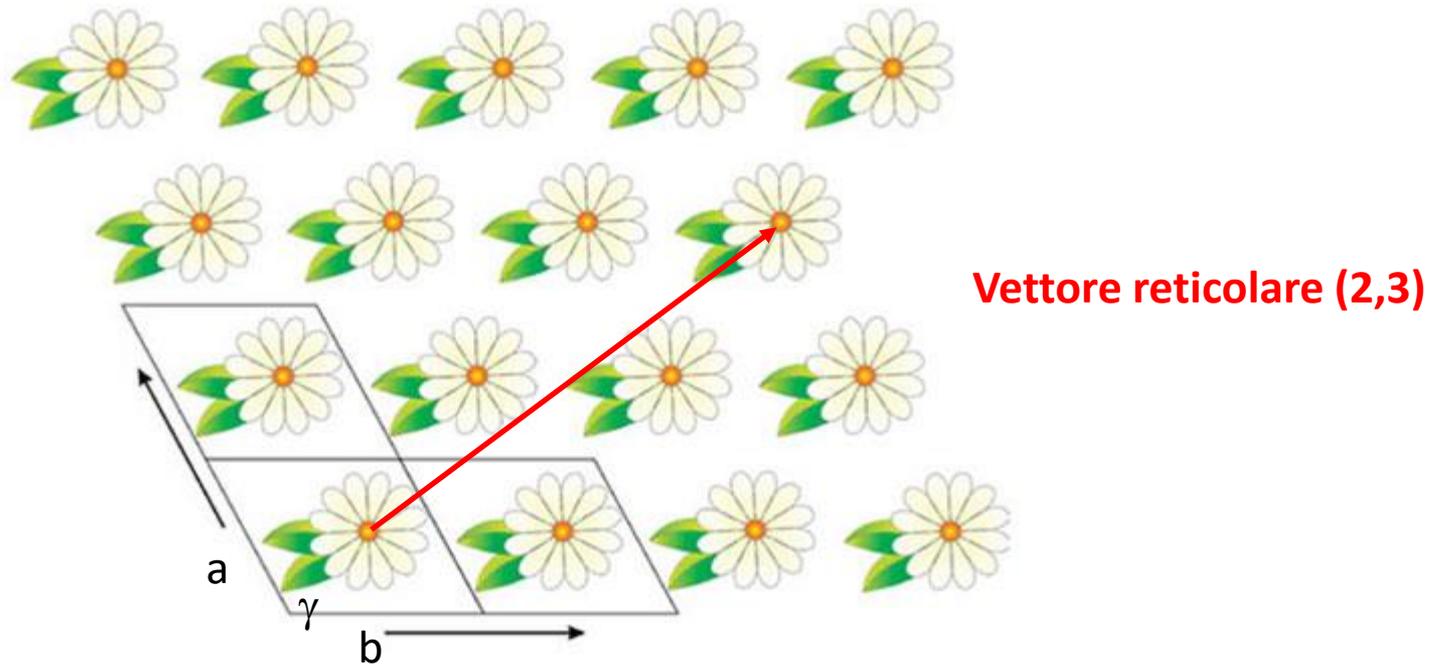
esagono regolare $a = b, \gamma = 120^\circ$



asse di rotazione 6, asse di rotazione 3,
6 piani di riflessione

Dalla cella al sistema periodico: la simmetria traslazionale

La traslazione della cella nelle tre direzioni individuate dai suoi spigoli determina la periodicità del sistema.



$$\text{centro del primo fiore} = (xa, yb) \quad (x, y \leq 1)$$

$$\text{centro del secondo fiore} = (a[2 + x], b[3 + y])$$

Combinando le varie simmetrie:

La combinazione delle simmetrie di generazione della cella (oggetto aperiodico ma simmetrico) a partire dall'unità asimmetrica (oggetto asimmetrico) CON la simmetria traslazionale GENERA TUTTE le disposizioni spaziali degli oggetti.

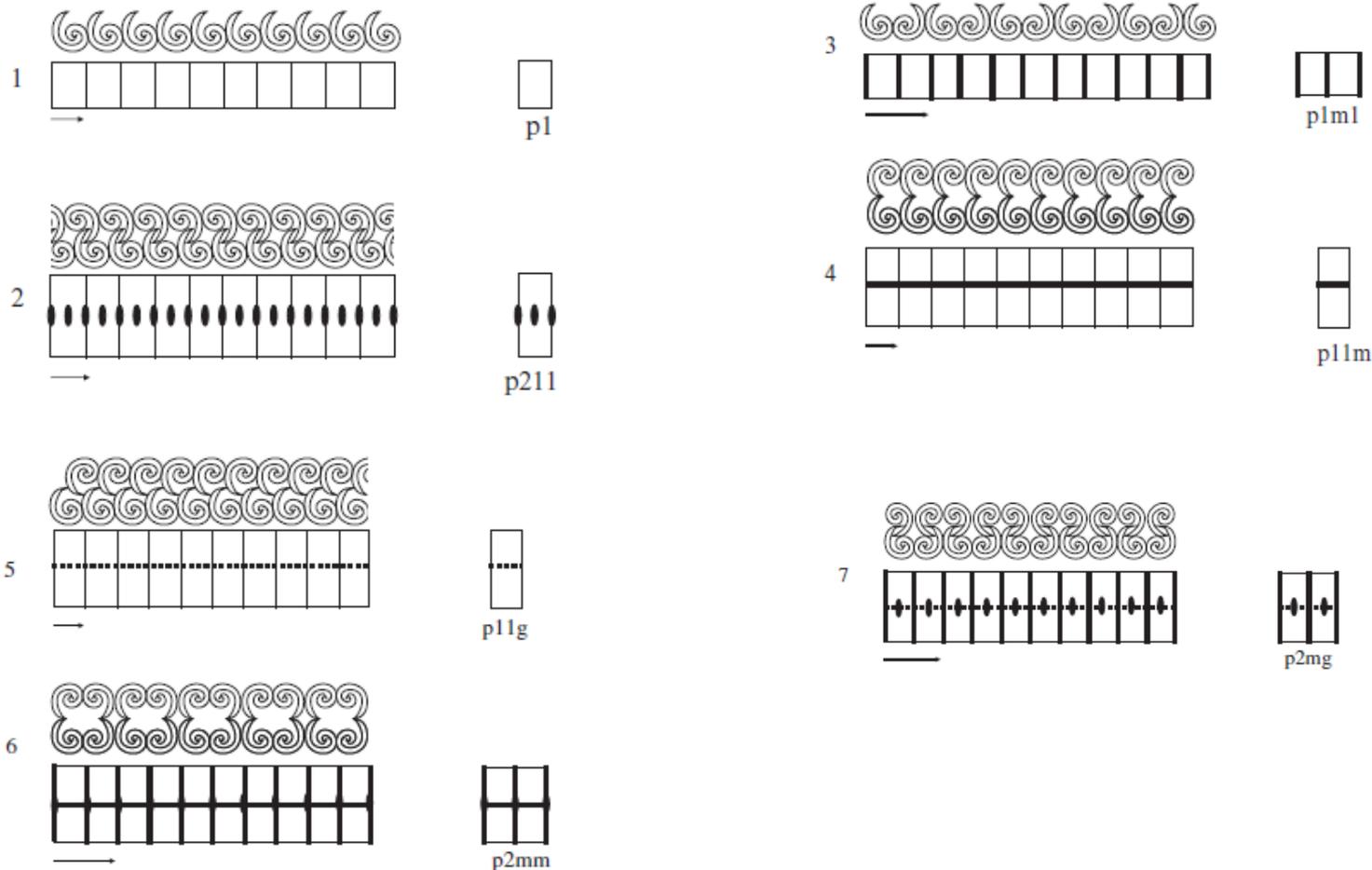
Il numero di tali disposizioni è FINITO.

In genere, si trattano tre casi:

- ✓ Superfici bidimensionali con periodicità monodimensionale (nastri)
- ✓ Superfici bidimensionali con periodicità bidimensionale (piani)
- ✓ Spazi tridimensionali con periodicità tridimensionale.

Il caso monodimensionale: i 7 gruppi di Frieze

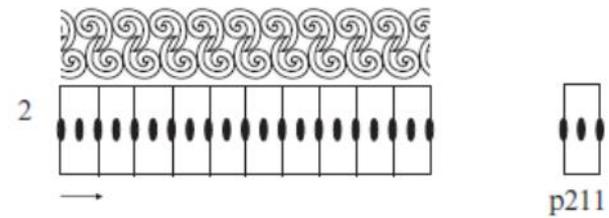
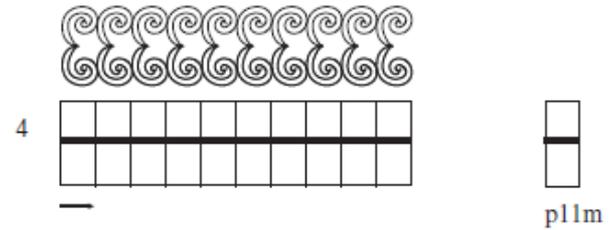
E' il caso di superfici (2D) in cui il motivo periodico ricorre lungo una linea. Sono stati impiegati da tutte le culture umane per creare ornamenti su edifici, tessuti, lavori in metallo, ceramica, ecc. A seconda della natura dell'oggetto, questi i motivi decorativi possono essere lineari, circolari (come sul collo di un vaso) o seguire il contorno di un poligono.



Esempi

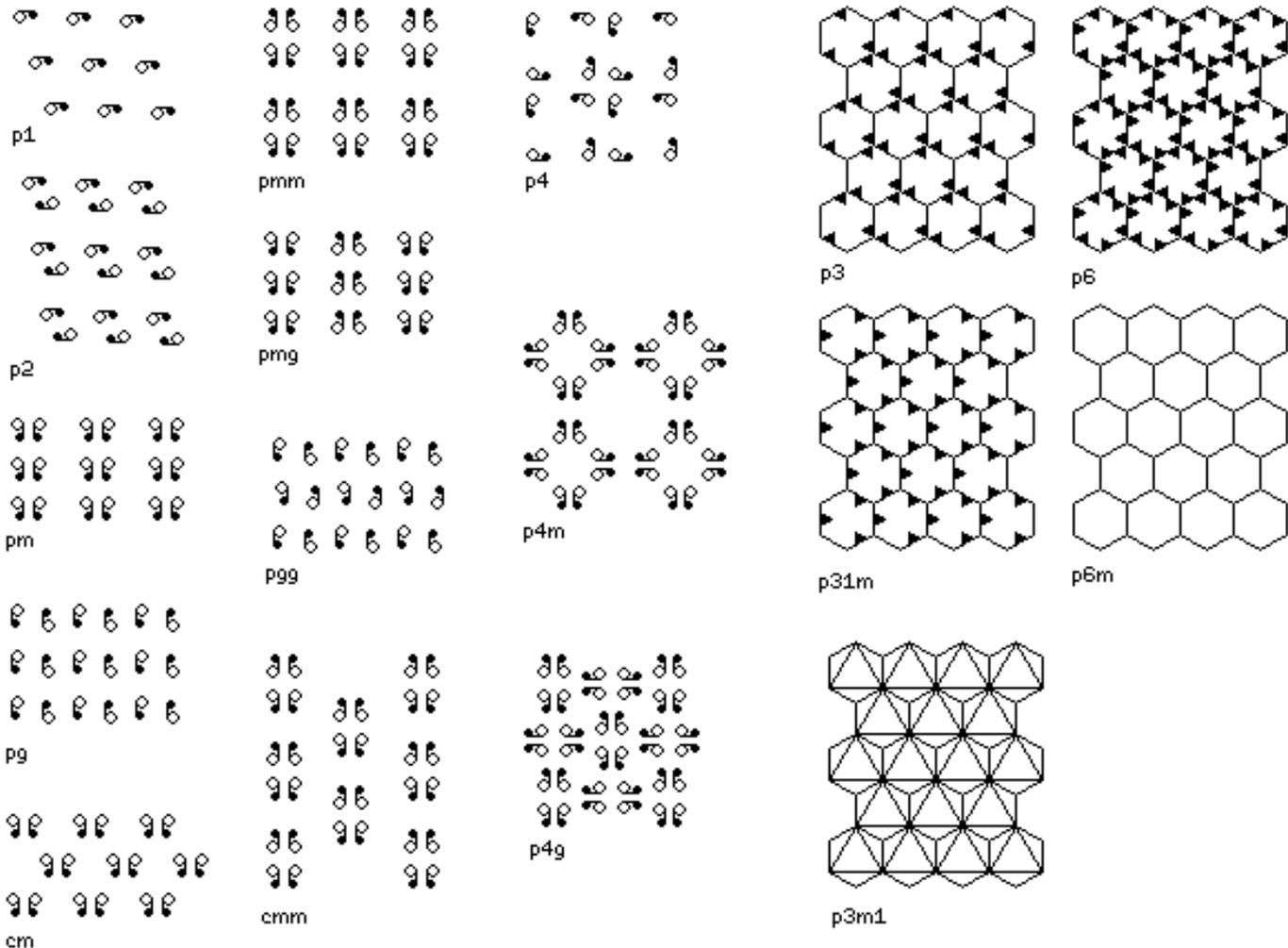


Mosaico Megalopsychia,
V sec. AC, Yakno (Dafne)



Il caso bidimensionale: i 17 gruppi planari

E' il caso di superfici (2D) in cui il motivo periodico ricorre lungo 2 direzioni. A partire da una forma priva di simmetria, esistono solo 17 modi diversi di organizzarla nello spazio in modo da riempire il piano in maniera omogenea e periodica.



Il caso tridimensionale: i 230 gruppi spaziali

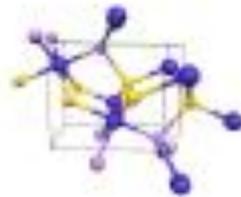
Nel caso tridimensionale, a partire da un oggetto privo di simmetria, esistono solo 230 modi diversi di organizzarlo nello spazio in modo da riempire lo spazio in maniera omogenea e periodica.

$P2$ (#3)



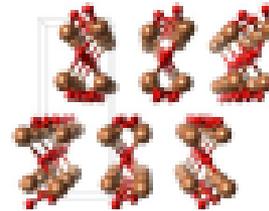
Thomasclarkite

$P2_1$ (#4)



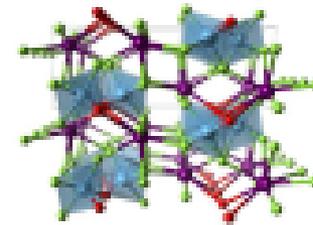
Alloclasite

$Pccn$ (#56)



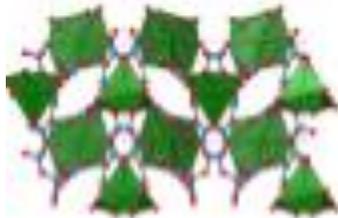
Valentinite

$Pbcm$ (#57)



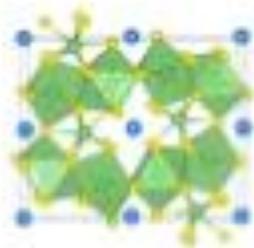
BaTiOF₄

$P222_1$ (#17)



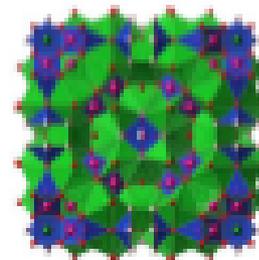
Cs₂O(B₂O₃)₉

$P2_12_12$ (#18)



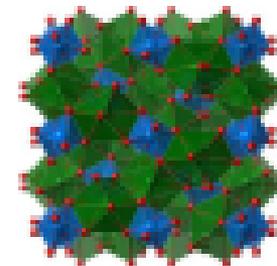
La₃InS₆

$Im\bar{3}m$ (#229)



BaCuO₂

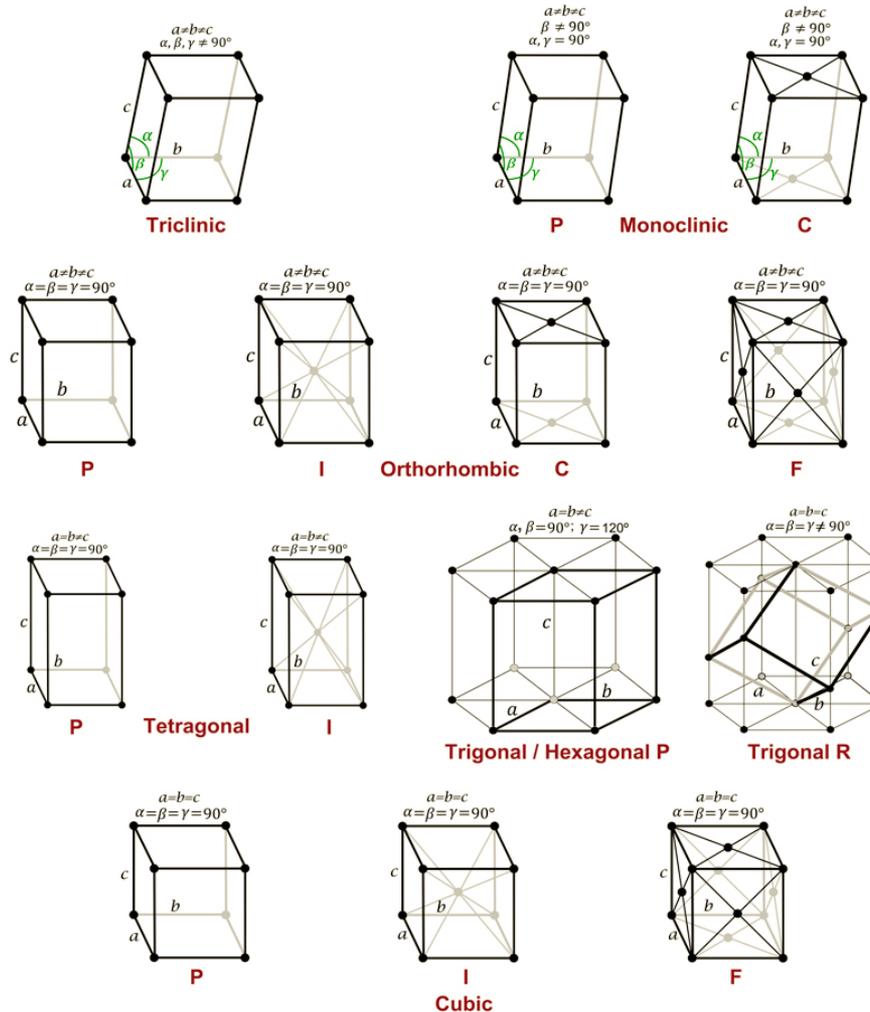
$Ia\bar{3}d$ (#230)



Ba₃(Al(OH)₆)₂

Caratteristiche comuni nei gruppi spaziali: i reticoli cristallini

I 230 gruppi spaziali appartengono a 7 classi di simmetria caratterizzate da 14 reticoli fondamentali.



Le conseguenze della simmetria

Dai 14 reticoli fondamentali ai 230 gruppi spaziali si va attraverso le operazioni di simmetria, che possono essere, come visto, puntuali o rototraslazionali.

La presenza della simmetria (caratteristica che appartiene alla ripetizione degli oggetti) ha un impatto profondo sulle proprietà dei materiali cristallini.

In particolare:

Interazione elastica radiazione materia (diffrazione)

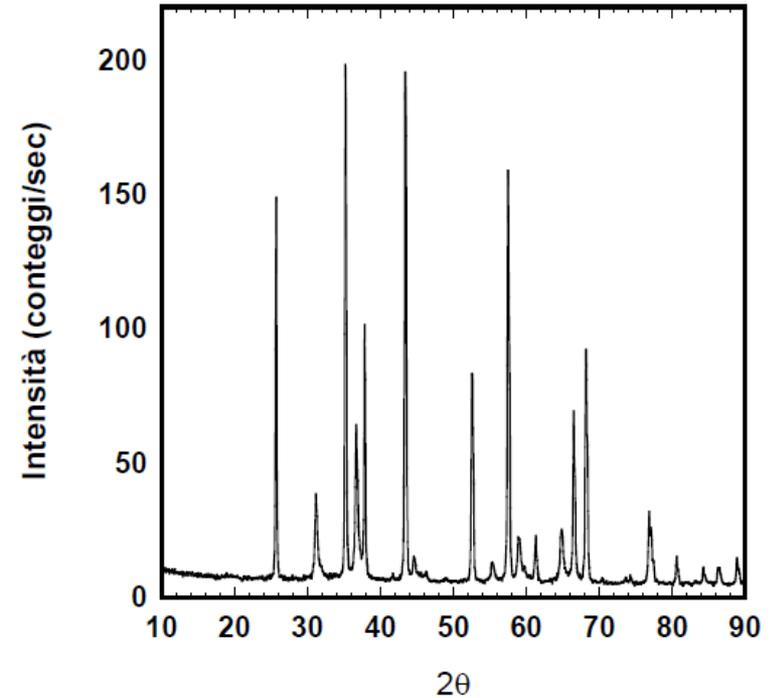
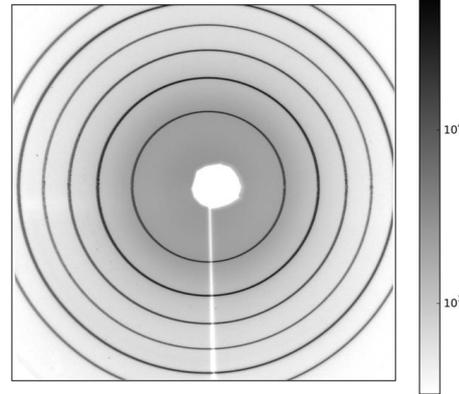
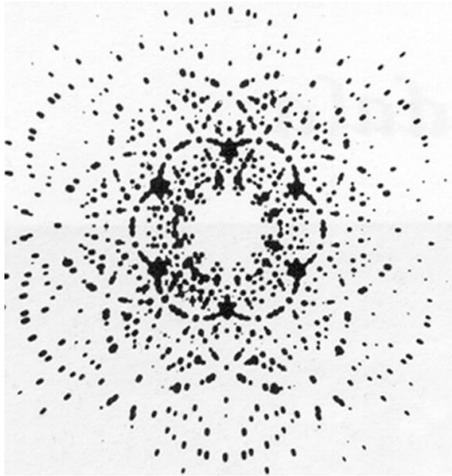
Proprietà fisiche:

- Attività ottica
- Piezoelettricità
- Piroelettricità
- Ferroelettricità

La diffrazione

I sistemi cristallini sono in grado di dare figure di diffrazione una volta irraggiati con fotoni, elettroni, neutroni, etc. Le figure di diffrazione dipendono dalla natura del sistema e dal tipo di interferenza.

Diffrazione da polvere
Lastra fotografica



Diffrazione da polvere
Diffrattogramma

Diffrazione da cristallo singolo
Lastra fotografica

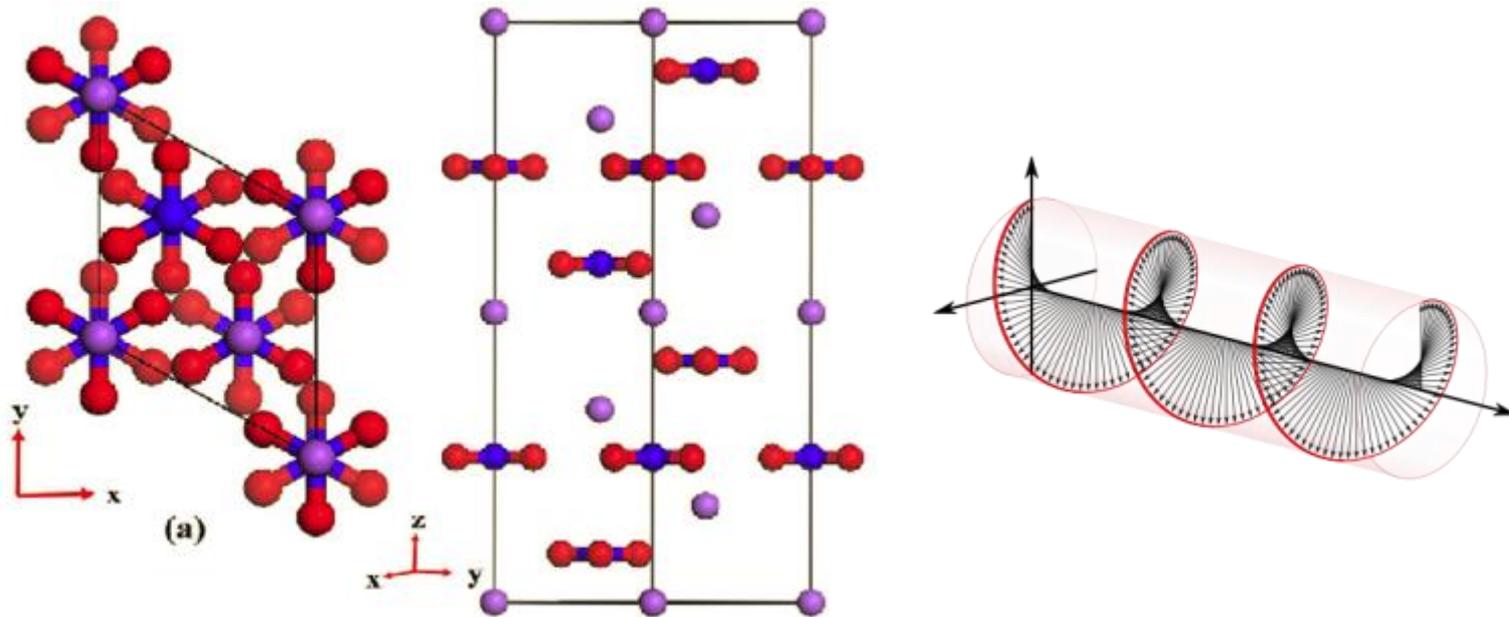
Le conseguenze della simmetria

Attività ottica.

Abilità di molecole o cristalli a ruotare il piano della luce polarizzata.

Può esistere solo in cristalli che hanno solamente assi di rotazione propri.

Solo 11 gruppi spaziali su 230 appartengono hanno questa caratteristica.

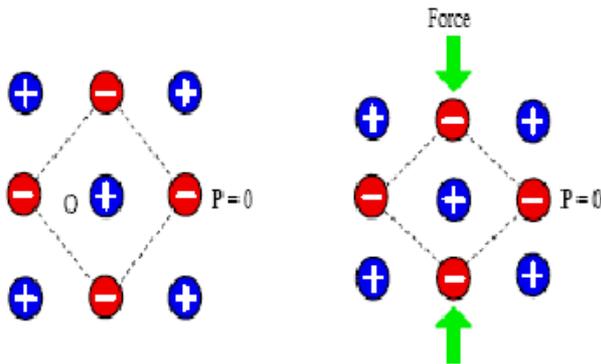


Struttura cristallina di NaNO₃ (G.S. 23)

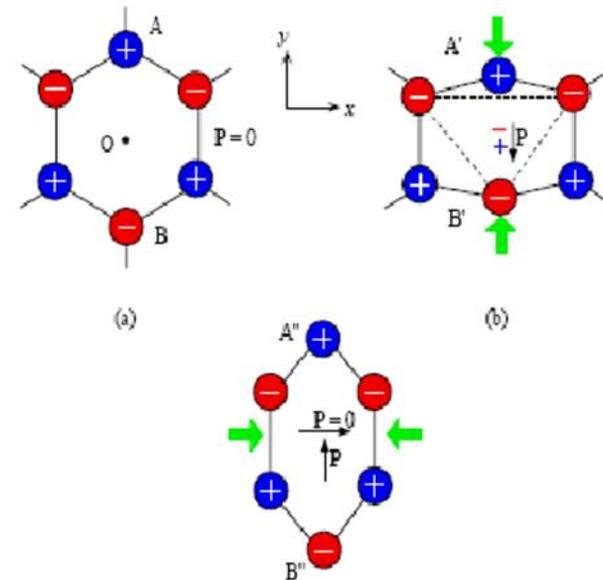
Piezolettricità

Capacità di un cristallo di sviluppare separazione di cariche su facce opposte per pressione o tensione lungo certe direzioni.

La direzione di pressione o tensione è una direzione *polare*. Assi **polari** sono quelli la cui inversione porta a cambiamento di proprietà fisiche. Pressione o tensione sviluppano cariche opposte. Applicando un campo elettrico, i cristalli si espandono o si comprimono. L'effetto piezoelettrico si osserva solamente in gruppi puntuali che hanno assi polari (che, *ovviamente*, sono noncentrosimmetrici). I gruppi in cui l'effetto piezoelettrico è possibile sono **20** dei **21** gruppi che non posseggono centri di inversione (tranne il 432!).



Cella cubica con centro di simmetria



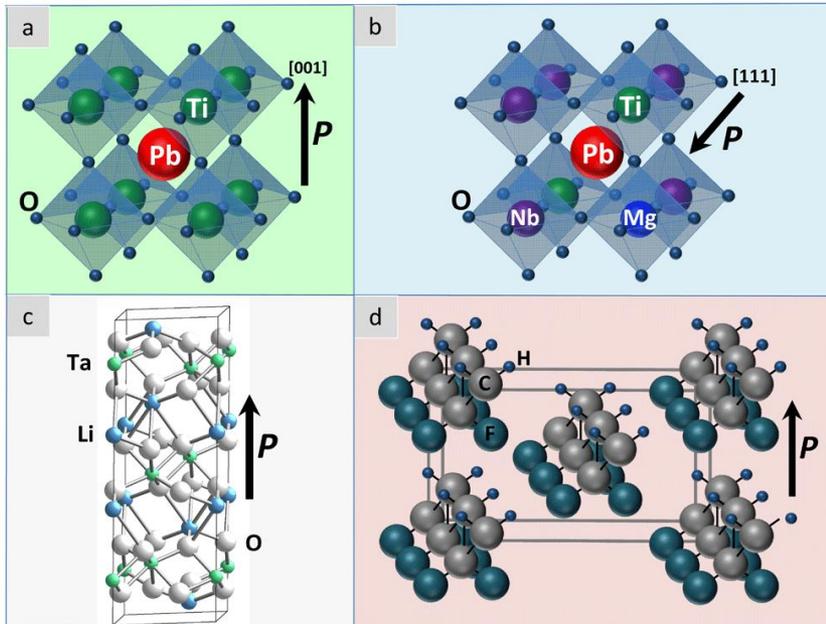
Cella esagonale senza centro di simmetria

Piroelettricità

Capacità di un cristallo a sviluppare cariche opposte su facce opposte se scaldato. Se raffreddato, si sviluppano cariche di segno opposto.

I cristalli piroelettrici hanno un dipolo permanente. Il cambio di temperatura modifica l'entità (modulo) del dipolo. L'effetto è temporaneo, per conduzione le cariche vengono più o meno rapidamente dissipate.

L'effetto piroelettrico è possibile solamente in quei gruppi puntuali le cui operazioni di simmetria non alterano la direzione del dipolo, ovvero i gruppi 2, 3, 4 e 6; $mm2$, $3m$, $4mm$ e $6mm$ (il dipolo giace lungo l'asse unico) e i gruppi 1 ed m . (10 gruppi puntuali). Tutti i gruppi 'piezoelettrici' sono anche piezoelettrici (NON vale il contrario!)



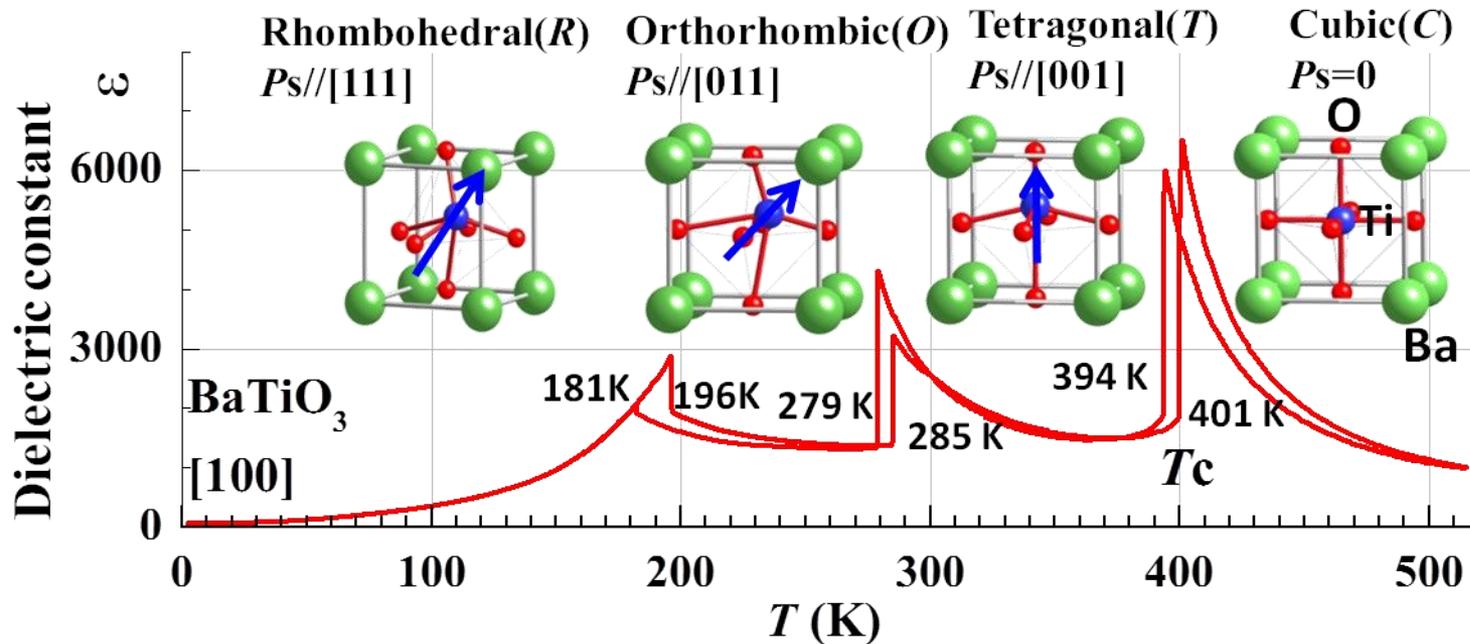
- a. PbTiO₃,
- b. PMN-PT
- c. LiTaO₃,
- d. PVDF

Ferroelettricità

Capacità di un cristallo a sviluppare cariche opposte su facce opposte se sottoposto ad un campo elettrico. Valgono le stesse regole della piroelettricità.

Esempio: BaTiO_3 .

- Ad alta T ($> T_{\text{Curie}}$), cubico $m3m$ (struttura perovskite);
- A bassa T ($< T_{\text{Curie}}$), si distorce (due assi si accorciano, uno si allunga): tetragonale $4mm$;
- Ulteriore diminuzione di T porta successivamente a $mm2$ e poi a $3m$ (tutti gruppi polari).



Dal micro al nano, fattori di scala

Quante unità ripetenti sono necessarie per avere i fenomeni descritti precedentemente?

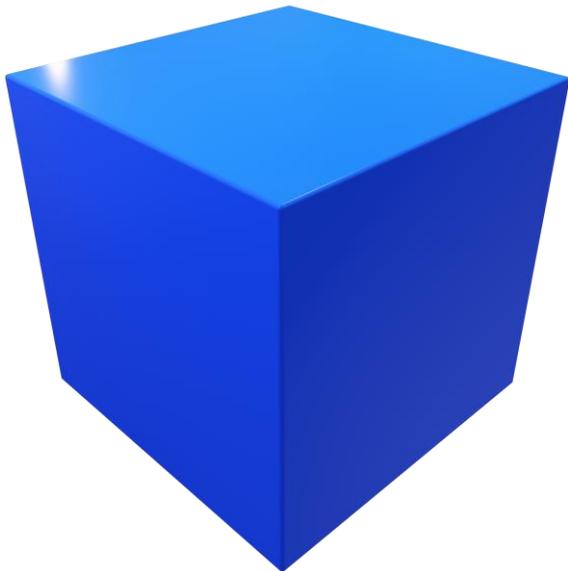
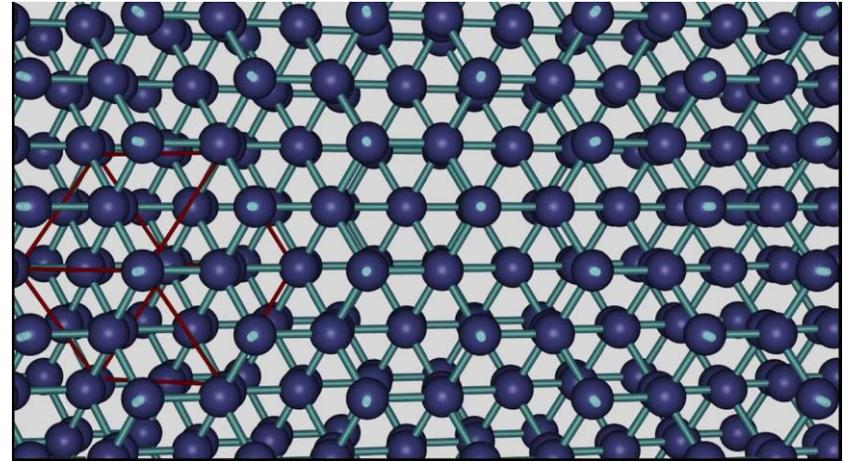
Quante unità ripetenti sono necessarie per definire un granello di materiale cristallino?

Che dimensioni deve avere questo granello per essere definito come cristallo?

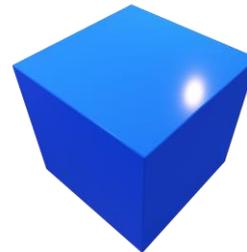
Silicio: $1 \text{ cm}^3 = 5 \times 10^{22}$ atomi.

1 cella = 160 \AA^3

1 cella = 8 atomi



$1 \text{ cm} = 6 \times 10^{21}$ celle



$1 \text{ mm} = 6 \times 10^{18}$ celle



$1 \text{ \mu m} = 6 \times 10^9$ celle

$1 \text{ nm} = 6$ celle !!!

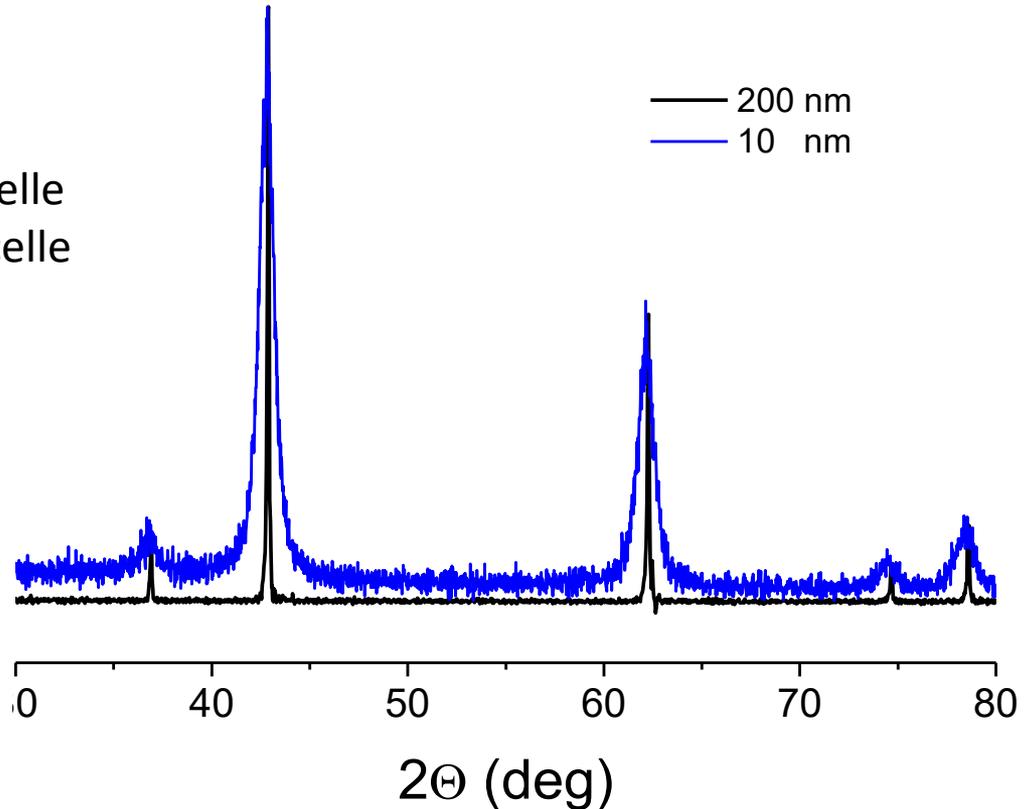
Effetto sulla diffrazione

Diffrazione di raggi X su polveri policristalline di diversa granulometria:

Polvere di MgO cubico.

200 nm: circa 100×10^7 celle

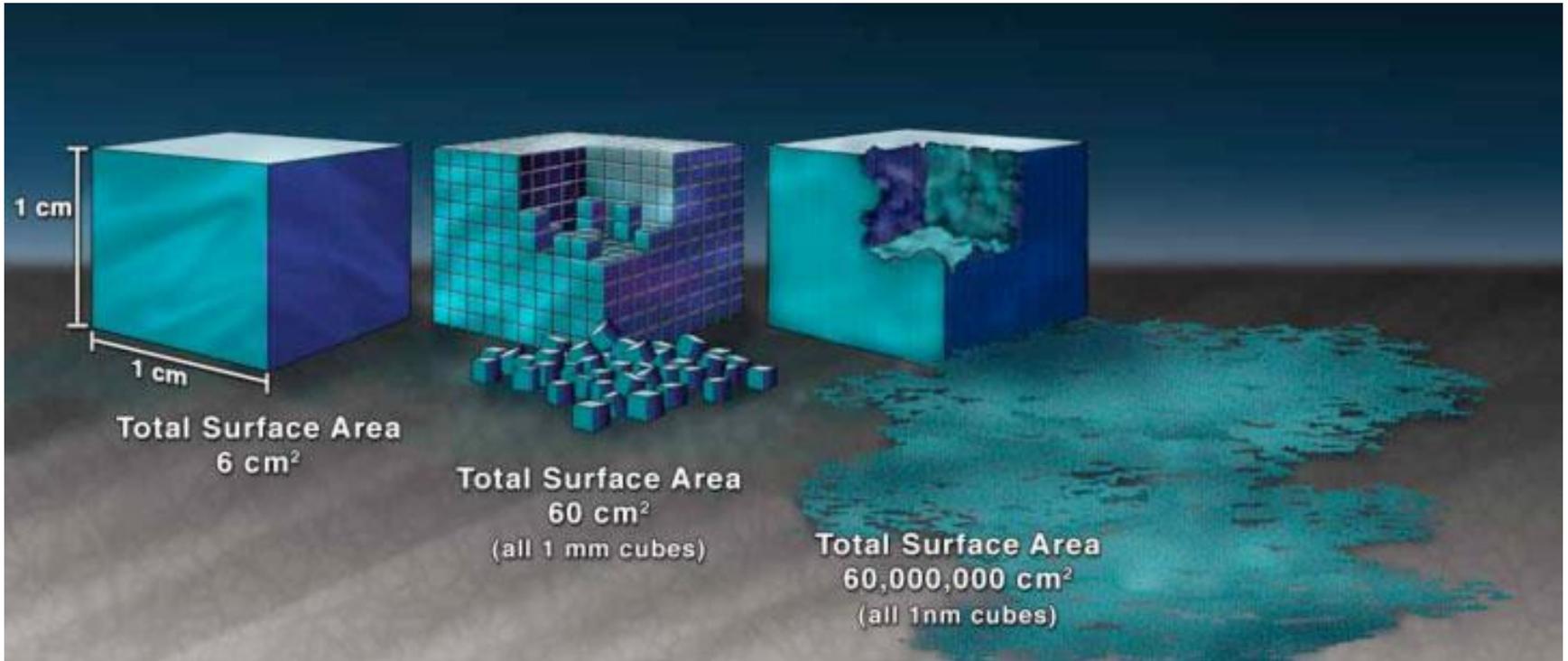
10 nm: circa 10×10^3 celle



Al diminuire delle dimensioni diminuiscono le unità ripetenti e si allargano le linee di interferenza radiazione/reticolo.

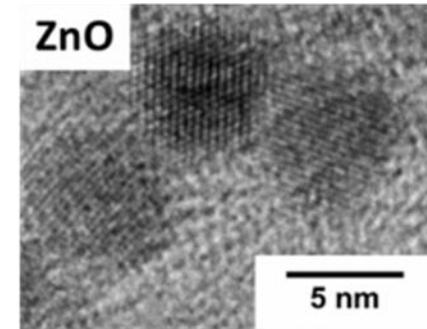
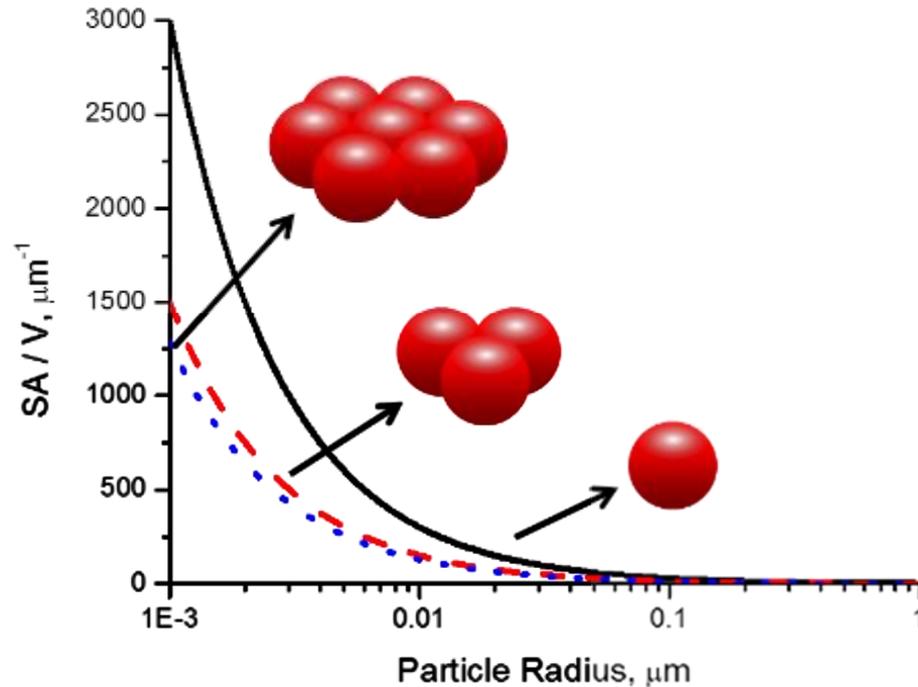
Se le unità ripetenti fossero molto poche, il segnale diventerebbe così allargato da essere difficilmente interpretabile.

Il rapporto area/volume



La superficie è il primo elemento di rottura della simmetria, tuttavia è anche l'elemento fisico che mette il bulk della fase in comunicazione con l'ambiente. L'interazione materiale/ambiente passa attraverso la superficie.

L'importanza rapporto area/volume

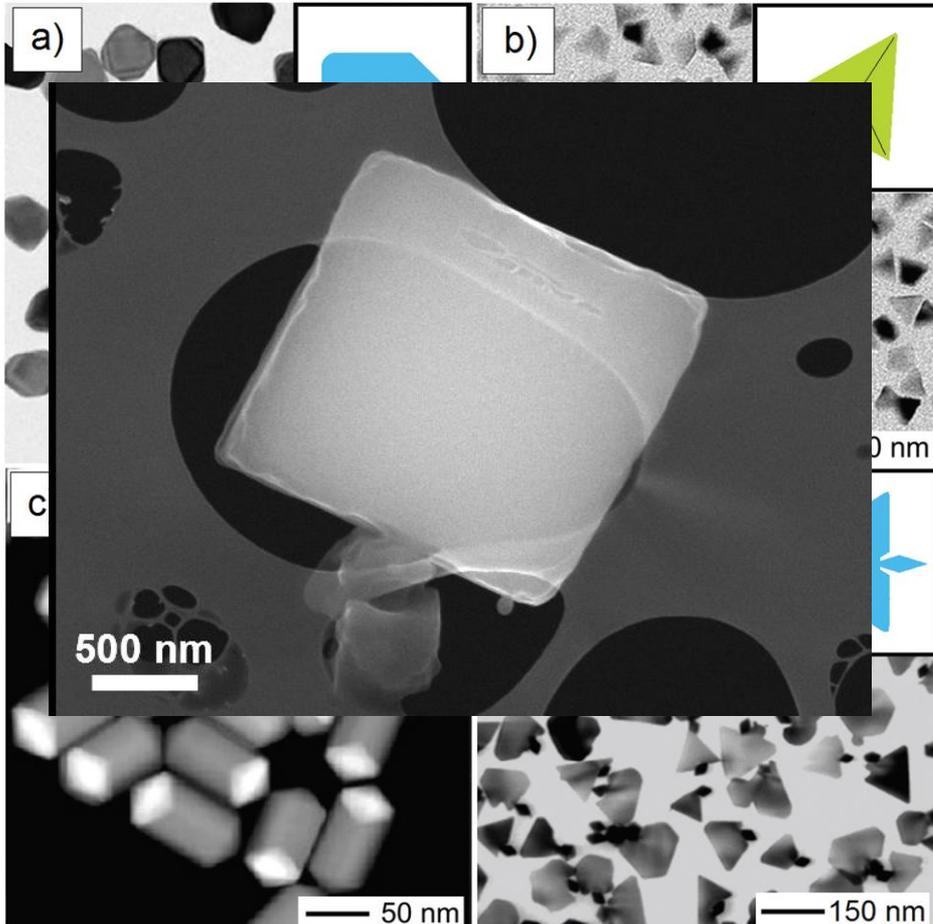


Incremento di reattività chimica, critica per catalisi e energy storage
Minima distanza tra le particelle, importante in fotovoltaico e optoelettronica

Le proprietà associate a un elevata area superficiale diminuiscono sensibilmente con l'aggregazione.

La forma

Le strutture cristalline possono essere anisotrope, tuttavia anche strutture isotrope (es. gruppi cubici) possono mostrare effetti anisotropi quando le nanoparticelle possono essere ottenute in varie forme.



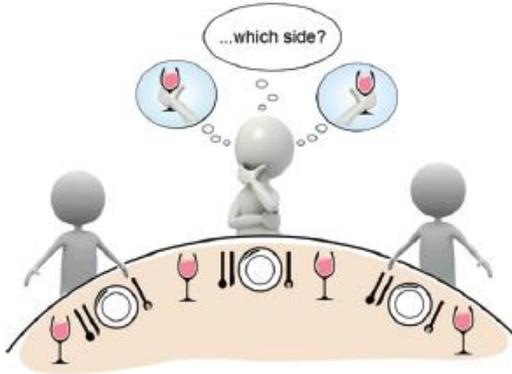
I metalli cristallizzano in strutture compatte (cubiche o esagonali) altamente isotrope quali il cubico a facce centrate, l'esagonale compatto o il cubico a corpo centrato.

E' possibile ottenere nanocristalli di forma diversa?

- (a) Ottaedri di Ag asimmetrici.
- (b) Tetraedri di Pd.
- (c) Nanorod di Ag a base pentagonale
- (d) Strutture di Ag bimorfiche

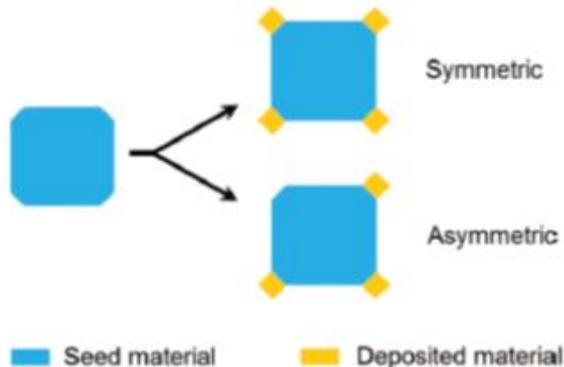
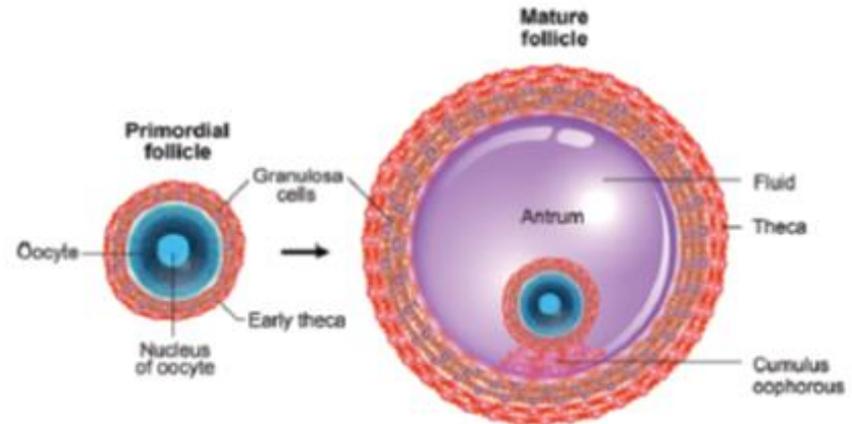
La rottura della simmetria

La rottura della simmetria durante la crescita è il fattore chiave per conferire la forma desiderata alle nanoparticelle.



La rottura della simmetria (per esempio a seguito di un processo decisionale) ha effetti sulla catena di eventi successiva.

In biologia, la rottura della simmetria durante la follicologenesi è alla base dei meccanismi riproduttivi.



Nella crescita dei materiali, la rottura della simmetria può essere ottenuta mediante funzionalizzazione della superficie.

Meccanismi di shape control in nanocristalli

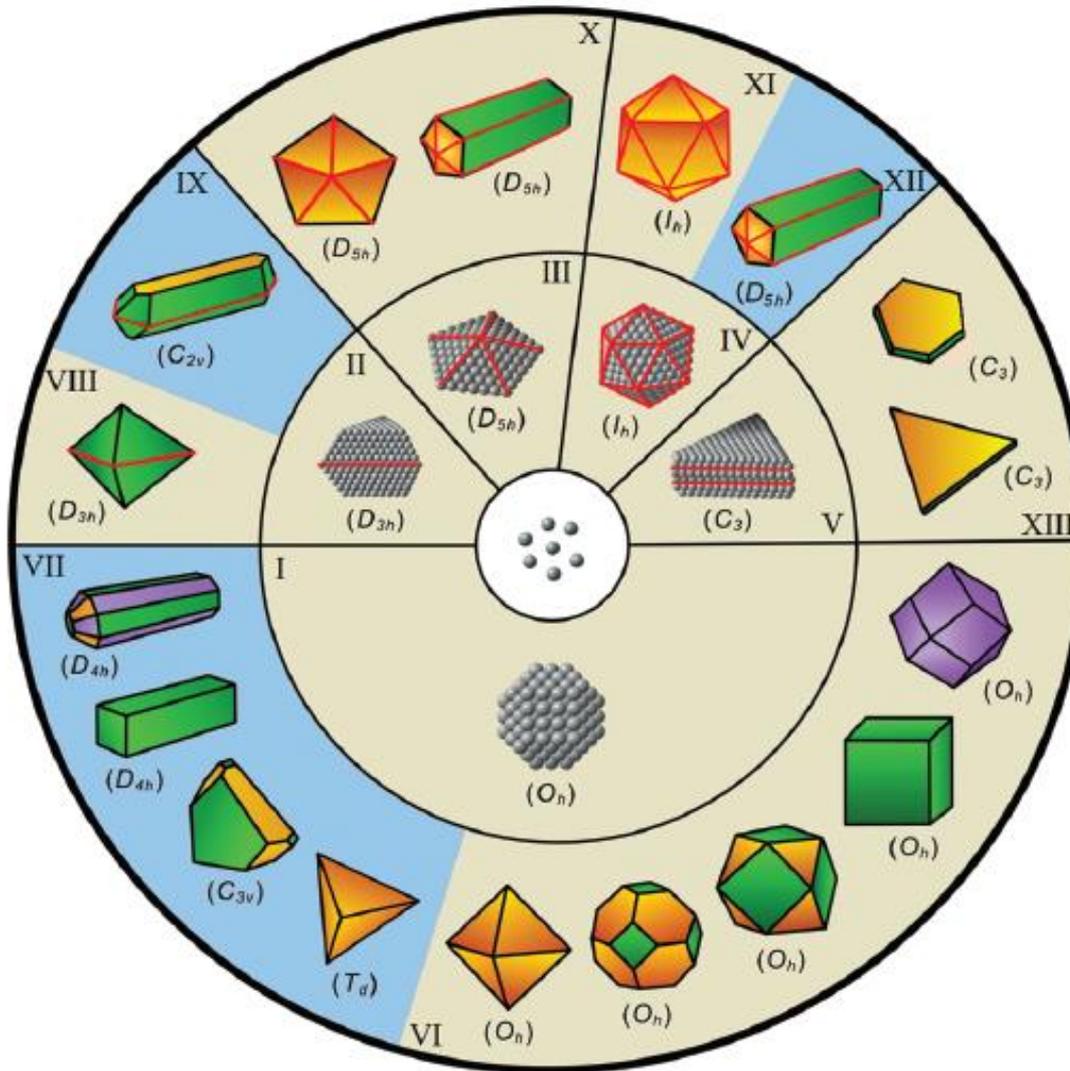
Doppia strategia: la rottura della simmetria può avvenire:

- 1) alla generazione
- 2) durante il processo

La condensazione di nanocristalli con simmetrie diverse può essere controllata dalle condizioni di crescita.

Per un sistema di nanocristalli, il serbatoio di crescita può essere controllato. Questo seme può essere controllato da agenti capping che troncano le facce preferenziali (zuccheri).

La presenza di difetti può rompere la simmetria.



nanocristalli con rottura di simmetria dovuta a difetti

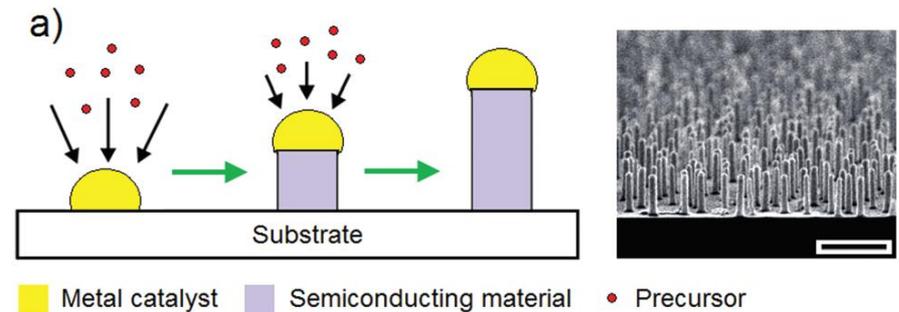
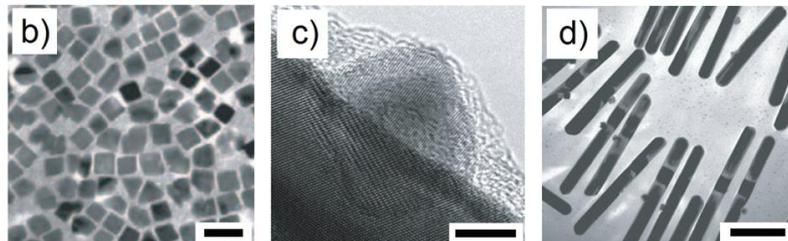
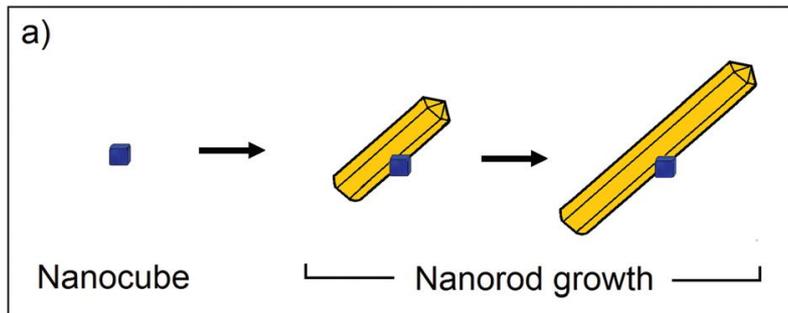
nanocristalli con difetti (come in I).
o in presenza di difetti che favoriscono lo sviluppo in certe direzioni durante la crescita

nanocristalli con rottura di simmetria

Meccanismi di shape control in crescita

Durante la crescita dal seme all'oggetto, si possono individuare varie strategie di rottura della simmetria:

- Limitazione del reagente
- Etching ossidativi non simmetrici
- Passivazioni della superficie
- Crescite colloidali in presenza di aggreganti o etero-semi
- Mismatch dei parametri reticolari
- Generazione di difetti di twinning
- Intrappolamento di un seme all'interfaccia

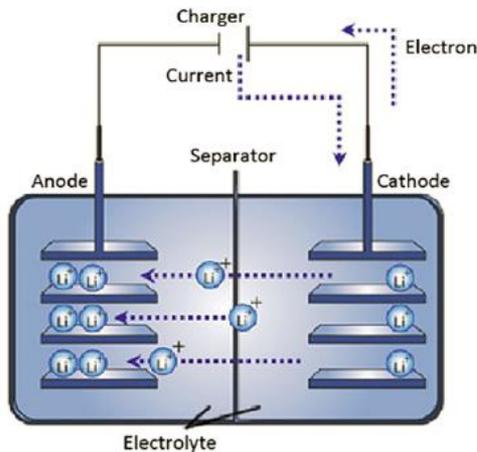


Nanofili di Si, Ge, etc.

Applicazione: nanofili di silicio in energy storage

Proprietà funzionale: **capacità** di immagazzinare carica elettrica sotto forma di ioni da rilasciare quando necessario. Applicazione: batterie ricaricabili al litio.

CHARGE MECHANISM

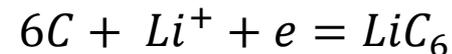
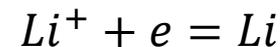
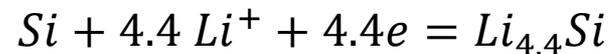
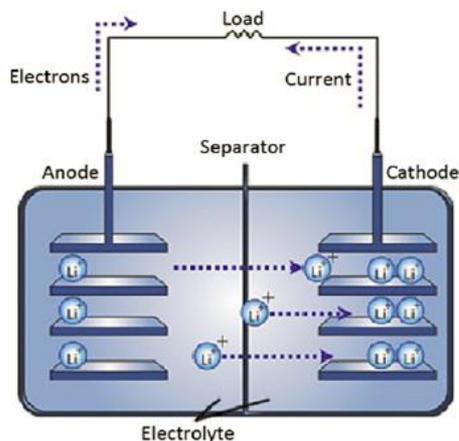


Il silicio è il materiale anodico con la più elevata capacità specifica teorica:

Capacità Si	= 4200 mAh/g
Capacità litio metallico	= 3860 mAh/g
Capacità grafite	= 370 mAh/g

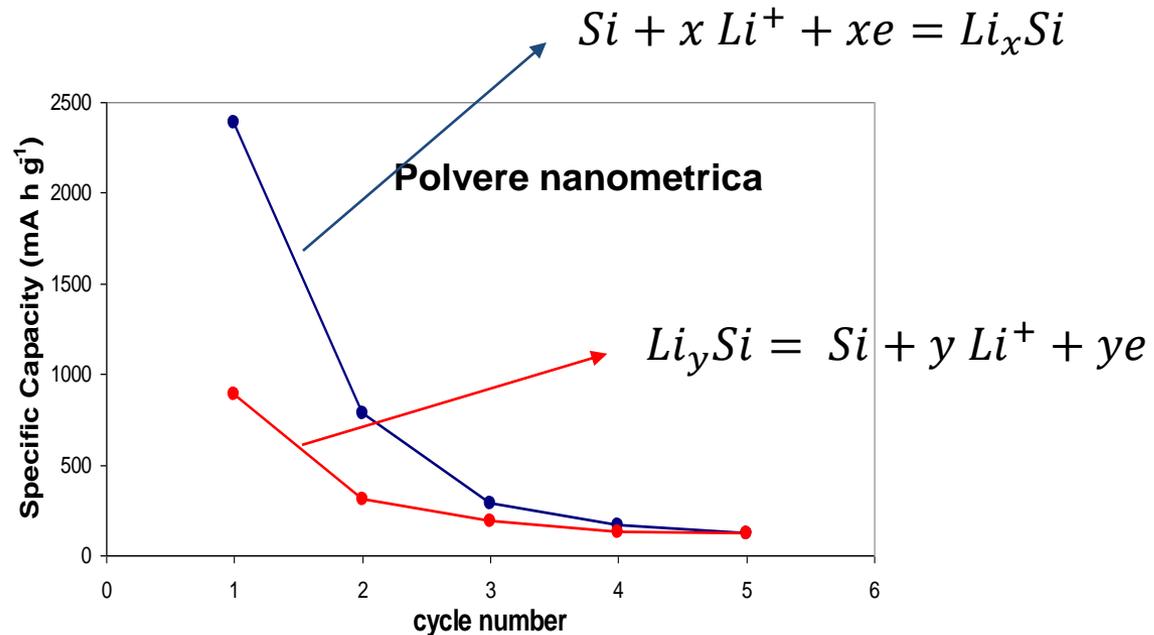
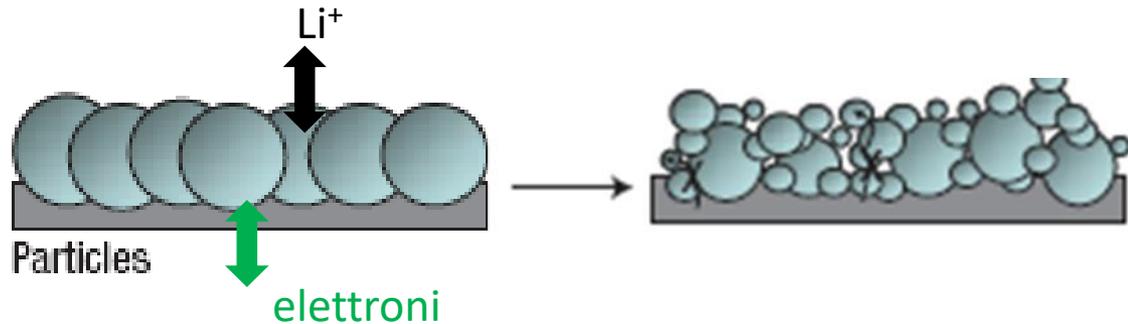
Questi valori sono dovuti alle reazioni chimiche che sottendono al funzionamento dell'elettrodo:

DISCHARGE MECHANISM



Nanoparticelle di silicio

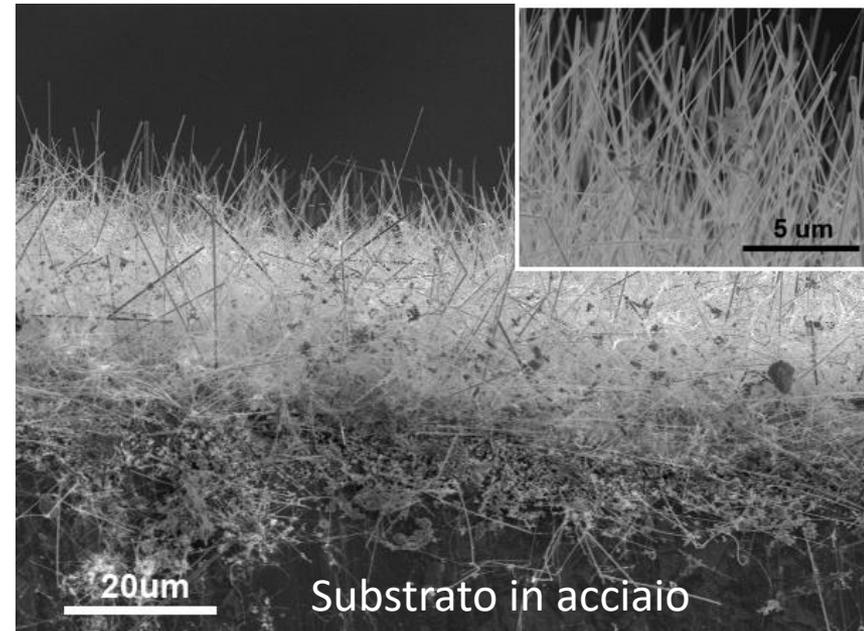
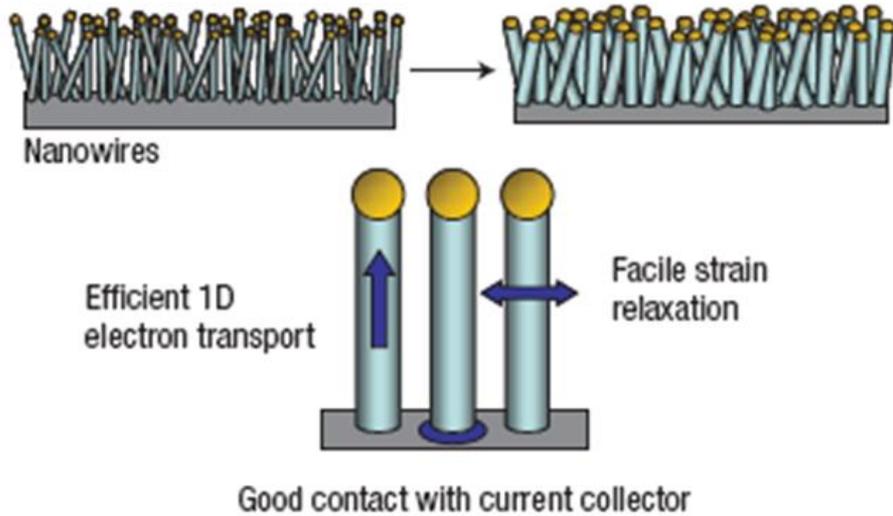
Per aumentare le prestazioni (Si NON è un buon conduttore) si può lavorare con nanoparticelle simmetriche.



Durante la reazione con il litio (carica) il silicio aumenta il suo volume del 400%. Durante la scarica il materiale si contrae, polverizzando l'elettrodo.

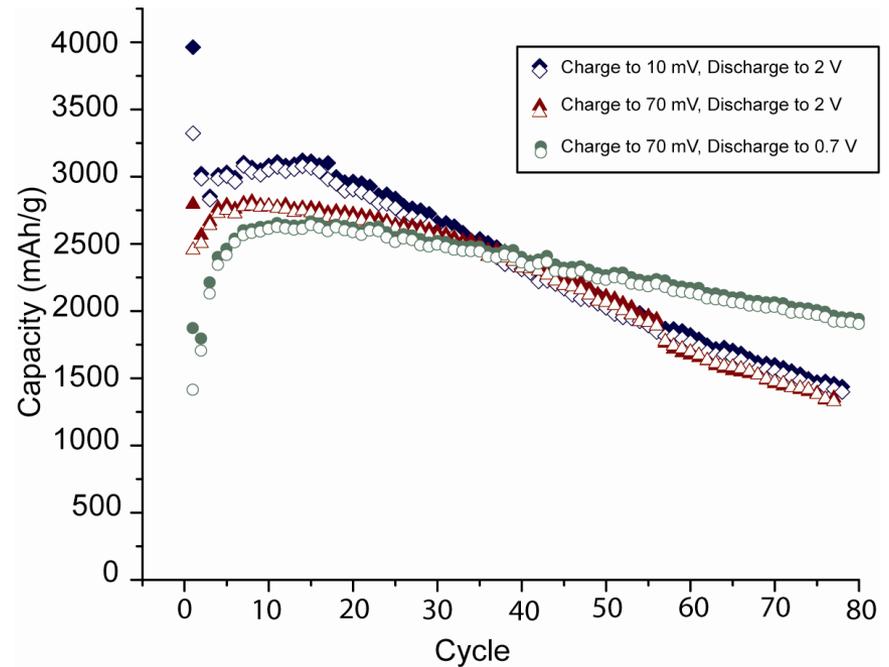
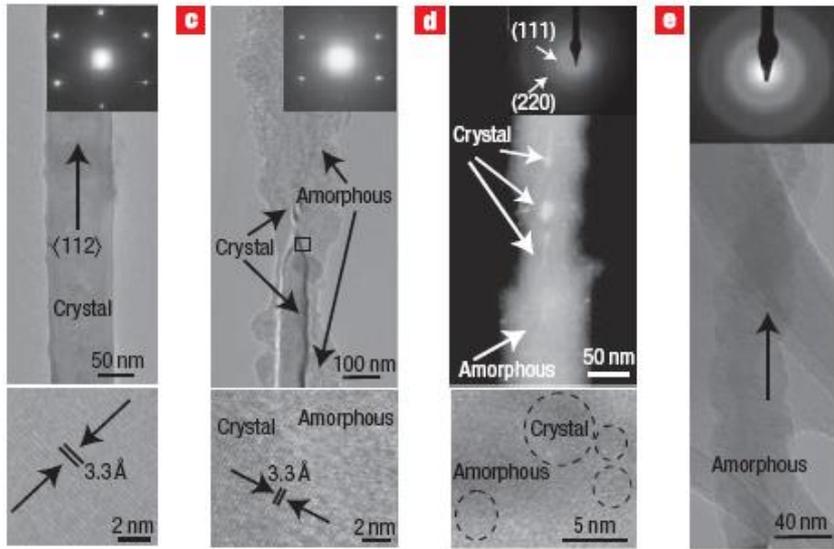
Nanofili di silicio

Idea: fabbricare nanofili asimmetrici che possano allocare le variazioni di volume.



Nanofili di silicio

I nanofili si comportano molto meglio delle nanoparticelle



Applicazione: TiO₂

La diversa energia delle superfici dei monocristalli può essere sfruttata in catalisi, sensoristica o in energy storage.

La titania (nelle sue varie forme allotropiche) è un materiale che può essere usato per molteplici applicazioni.



Rutilo su quarzo



Anatasio su quarzo



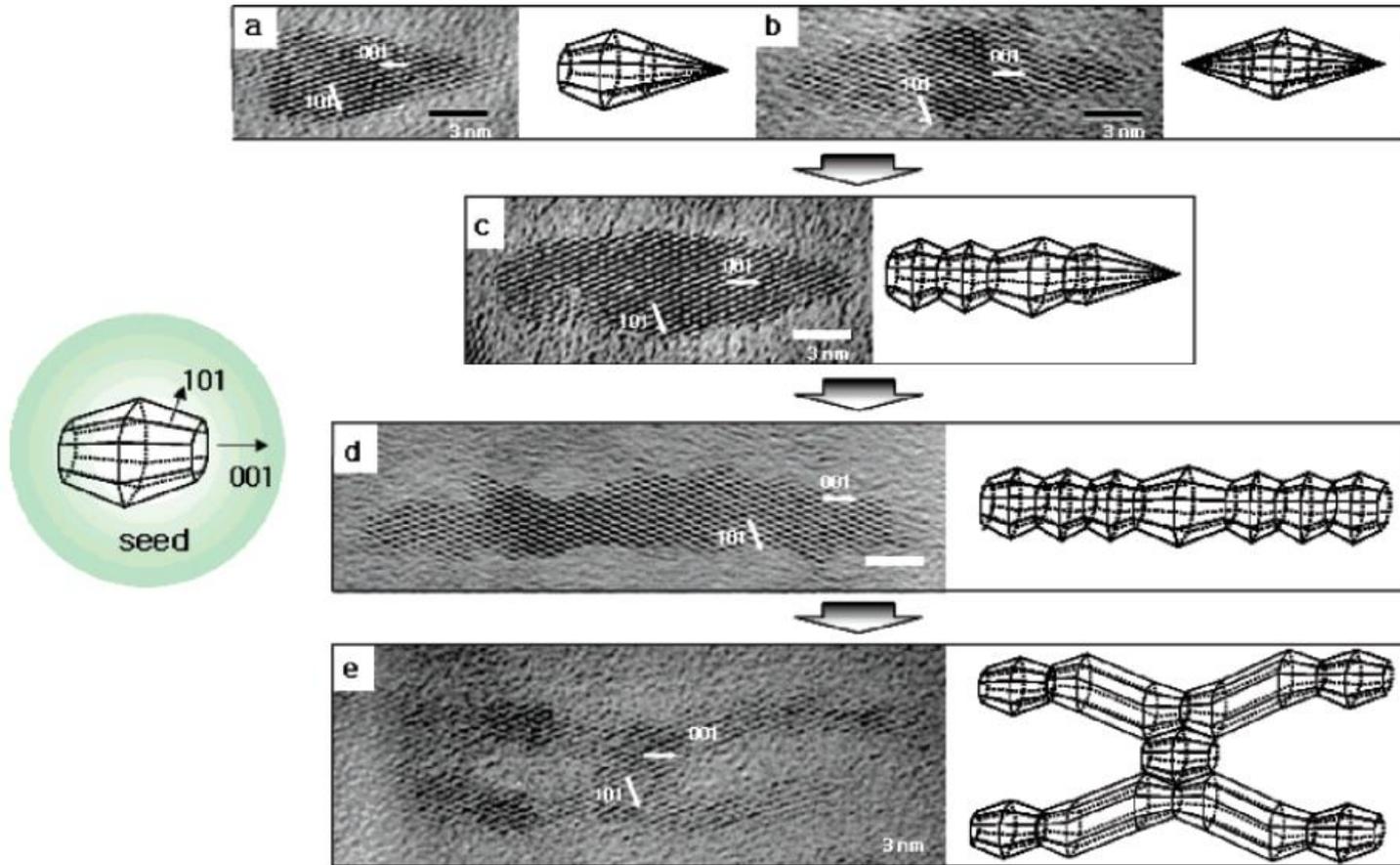
Brookite su quarzo



Anatasio blu su quarzo

Asimmetria nei cristalli di TiO_2

L'uso di cappanti della superficie permette la preparazione di diverse morfologie di TiO_2 .



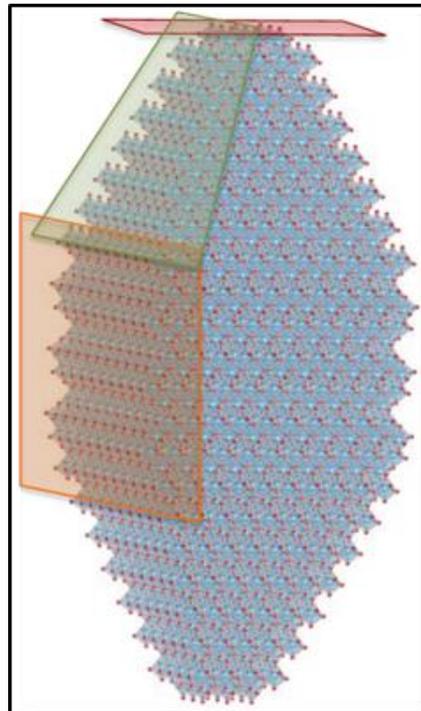
Morfologie di nanocristalli di TiO_2 ottenuti con diverse concentrazioni di acido laurico

Energetica della superficie

L'energia superficiale delle varie facce non è uguale, per cui il cappante tende a distribuirsi in maniera anisotropa sulle superfici.



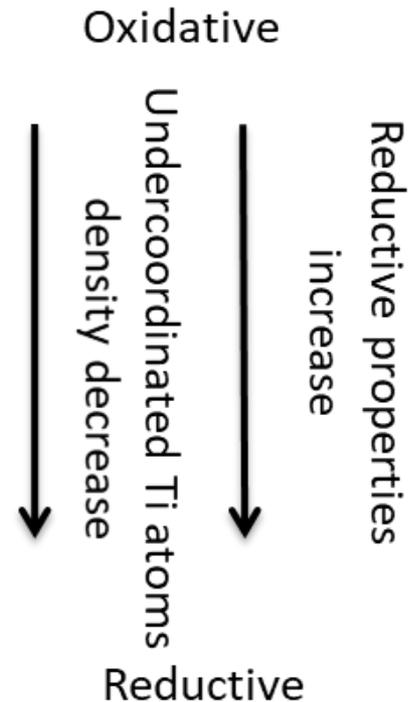
Anatasio su quarzo



(001) 0.90 J m⁻²

(100) 0.53 J m⁻²

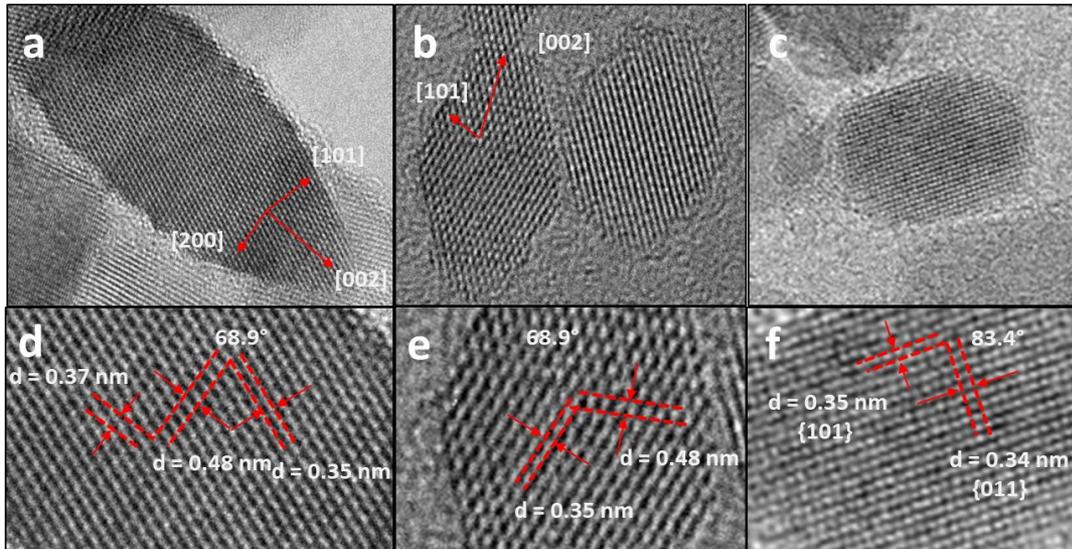
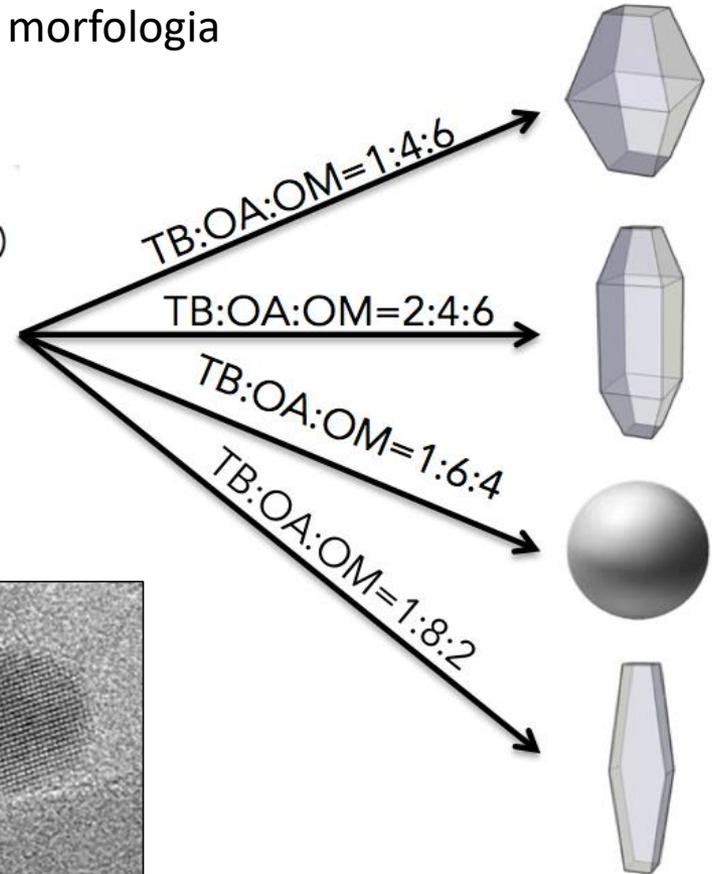
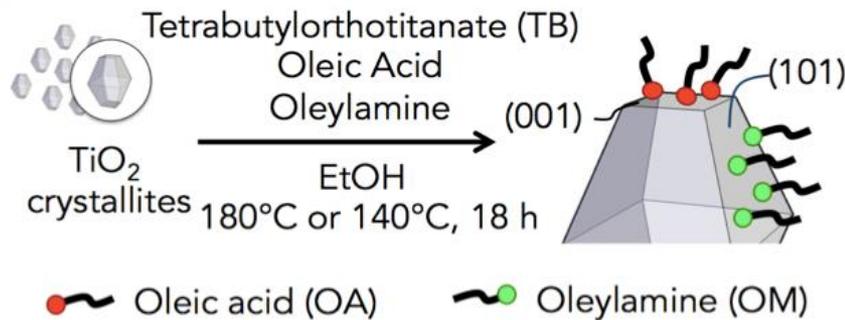
(101) 0.44 J m⁻²



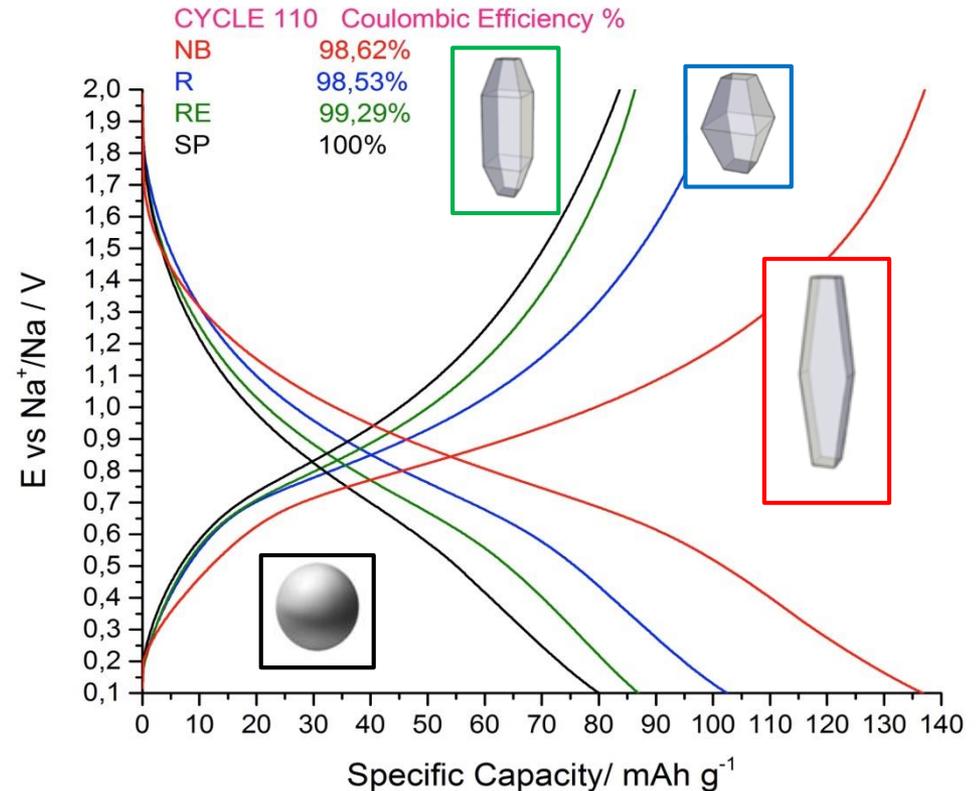
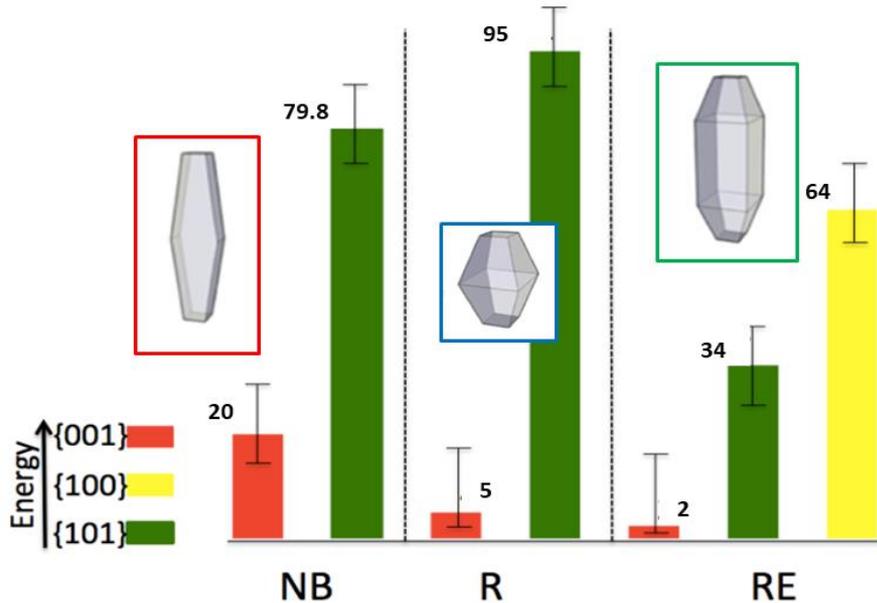
Le diverse energie superficiali possono anche essere responsabili di diverse proprietà funzionali (catalisi, sensing, energy storage)

Morfologie

La chiave è dunque il diverso rapporto tra i reagenti in sintesi che permette, tramite la rottura della simmetria di crescita, di controllare la morfologia



Correlazione proprietà struttura



Maggiore è la percentuale di superficie «ossidante» esposta e più facile è il processo riduttivo

Conclusioni

L'analisi della simmetria cristallina è un interessante esercizio di logica matematica.

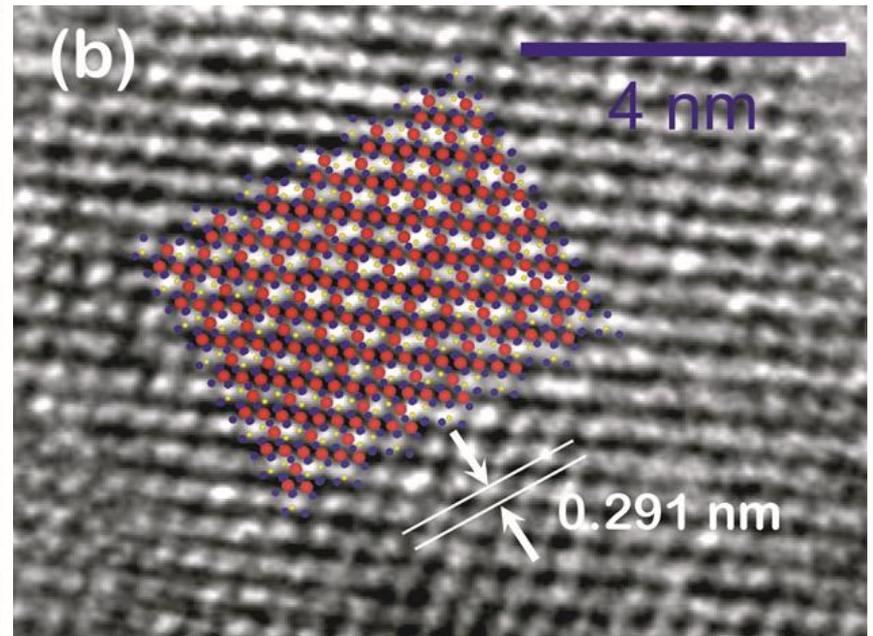
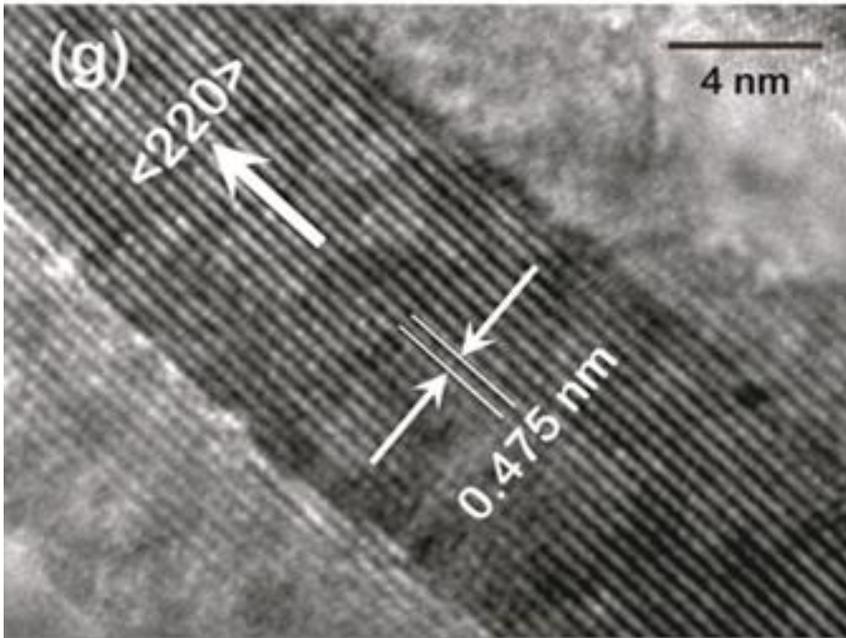
La simmetria cristallina determina delle proprietà nei materiali che dipendono dal tipo di arrangiamento e non dalle caratteristiche intrinseche degli atomi/molecole (es. materiali otticamente attivi possono essere ottenuti da molecole inattive sfruttando i gruppi spaziali).

La simmetria cristallina dipende dalla scala, cristalli nanometrici mostrano proprietà che dipendono sia dal rapporto superficie/volume, sia dalla specifica forma (morfologia) del nanocristallo.

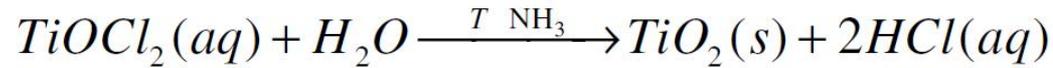
La morfologia del nanocristallo può essere controllata in crescita con diverse strategie.

Le diverse morfologie possono essere sfruttate per ottimizzare le proprietà e ottenere materiali sempre più performanti.

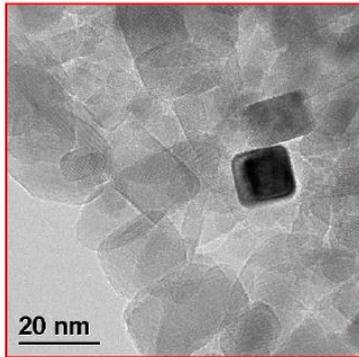
Grazie per l'attenzione!



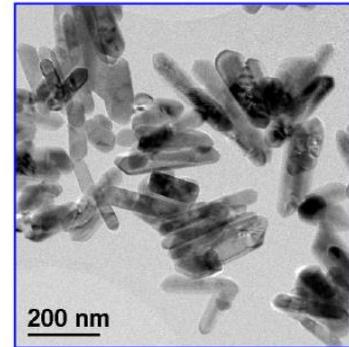
Fotocatalisi: solo per nanoparticelle!



Nanocristalli di Anatasio



Nanocristalli di Rutilo



- concentrazione TiOCl_2
- pH soluzione
- T precipitazione

