



MASSIMO TOMELLINI

**APPUNTI
DI CHIMICA FISICA
DELLO STATO SOLIDO
II EDIZIONE**



aracne



ISBN
979-12-5994-558-7

PRIMA EDIZIONE
ROMA 29 OTTOBRE 2021

A Stefania, Valerio ed Elisa

Presentazione

Nell'intento di corrispondere alle attese degli studenti di poter disporre di un agevole testo per la preparazione degli esami riguardanti la *Chimica fisica dello stato solido*, mi sono proposto di raccogliere in questa pubblicazione gli appunti-base delle lezioni, che tengo nell'ambito dei corsi di laurea in Chimica e in Scienza dei materiali presso l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata".

Si tratta, pertanto, di una articolata raccolta di *dispense* sulle diverse tematiche degli argomenti fondamentali della materia, che ho cercato di esporre compiutamente, in forma sintetica, ma sviluppando ed illustrando, dettagliatamente, i calcoli e le formulazioni matematiche. Argomenti, che di solito si trovano variamente distribuiti in diverse pubblicazioni ad indirizzo specialistico, sono stati qui riuniti in un unico testo, per agevolare l'approccio degli studenti alla materia.

Nella presente edizione del libro sono stati inseriti, ad integrazione della precedente, tre nuovi capitoli riguardanti le strutture dei cristalli, la diffrazione dei raggi X e la coesione dei solidi. La trattazione è ora ripartita in nove capitoli dedicati, rispettivamente, ai seguenti argomenti della Chimica fisica dello stato solido: strutture cristalline e loro caratterizzazione mediante la diffrazione dei raggi X, coesione dei solidi, proprietà termiche, difetti di punto, teoria della diffusione di materia, trasporto di materia nei solidi ionici, transizioni di fase ordine-disordine e cinetica delle trasformazioni di fase.

Alla fine del testo ho inserito una *bibliografia essenziale*, che potrà essere utile per l'approfondimento degli argomenti oggetto della presente trattazione.

Confidando di essere riuscito a conseguire le finalità didattiche che mi ero proposto, desidero infine porgere il più vivo ringraziamento al collega Massimo Fanfoni, ad Andrea Allegri e ad Alessia D'Andrea per la collaborazione, che mi hanno generosamente prestata nella stesura del testo e per corredarlo dei più consoni supporti grafico e figurativo.

Roma Settembre 2021

Massimo Tomellini

11 Capitolo I

I solidi Cristallini

1.1 I reticoli di Bravais, 11 – 1.2 Celle primitive, 15 – 1.3 Cambiamenti di base, 18 – 1.4 Reticoli con base, 21 – 1.5 Modello a sfere rigide, 25 – 1.6 Siti interstiziali, 26 – 1.7 Elementi ed operazioni di simmetria, 28 – 1.8 Classificazione dei reticoli di Bravais, 33

29 Capitolo II

La diffrazione dei raggi X da cristallo

2.1 Il Reticolo reciproco, 29 – 2.2 Interpretazione geometrica degli indici di Mille, 43 – 2.3 Nota sui raggi X, 45 – 2.4 Diffrazione secondo Bragg e secondo von Laue, 46 – 2.5 Intensità di diffrazione, 52 – 2.6 Alcuni esempi sulla determinazione del fattore di struttura, 62 – 2.7 La legge di Friedel, 67 – 2.8 Il fattore di forma atomico, 69 – 2.9 Effetto della temperatura sullo spettro di diffrazione, 70

75 Capitolo III

La coesione dei solidi

3.1 Classificazione dei solidi, 75 – 3.2 Energia di coesione dei solidi in termini di interazioni di coppia, 75 – 3.3 Interazione dipolo-dipolo, 77 – 3.4 Coesione dei solidi molecolari, 79 – 3.5 Coesione dei solidi ionici, 82 – 3.6 Il potenziale di Mie, 90 – 3.7 L'equazione di Born-Landé e il ciclo di Born-Haber, 92 – 3.8 Modello a sfere rigide per i solidi ionici, 95 – 3.9 Coesione dei solidi metallici, 100

105 Capitolo IV

Proprietà termiche dei solidi

4.1 Modi normali di vibrazione, 105 – 4.2 Determinazione dei modi normali di vibrazione, 108 – 4.3 Catena monoatomica lineare, 115 – 4.4 Il solido di Einstein, 118 – 4.5 Compressibilità ed espansione termica, 120 – 4.6 L'approccio di Debye, 128

133 Capitolo V

Difetti nei solidi

5.1 Classificazione dei difetti, 133 – 5.2 Difetti di punto, 134 – 5.3 Potenziale chimico dei difetti di punto, 137 – 5.4 Equilibri tra difetti, 144 – 5.5 Equilibrio elettronico nei semiconduttori, 149

167 Capitolo VI

Teoria della diffusione di materia nei solidi

6.1 Prima e seconda legge di Fick, 167 – 6.2 Risoluzione della II legge di Fick nel caso unidirezionale, 173 – 6.3 Interpretazione statistica del coefficiente di diffusione, 177 – 6.4 La passeggiata casuale (random walk), 184 – 6.5 Coefficiente di diffusione e funzione di autocorrelazione, 186 – 6.6 Autodiffusione e diffusione del tracciaante, 189

195 Capitolo VII

Trasporto di materia nei solidi ionici

7.1 Equazioni di trasporto generalizzate, 195 – 7.2 Diffusione chimica, 199 – 7.3 Numero di trasporto ionico degli elettroliti solidi, 203 – 7.4 Cinetica di ossidazione dei metalli: teoria di Wagner, 208 – 7.5 Applicazioni della teoria di Wagner, 216

225 Capitolo VIII

Transizioni di fase ordine-disordine

8.1 Classificazione delle transizioni di fase, 225 – 8.2 Transizione ordine-disordine nelle leghe binarie, 229 – 8.3 Parametro d'ordine locale, 232 – 8.4 Ordine a lungo raggio: approccio di Bragg e Williams, 234 – 8.5 Determinazione dell'energia specifica, 239 – 8.6 Calore specifico al punto di transizione, 245

249 Capitolo IX

Cinetica delle trasformazioni di fase

9.1 Nucleazione e crescita, 249 – 9.2 Nucleazione omogenea, 249 – 9.3 Aspetti termodinamici della nucleazione, 251 – 9.4 Cinetica di nucleazione, 255 – 9.5 Nucleazione eterogenea, 265 – 9.6 La teoria di Kolmogorov, Johnson, Mehl e Avrami, 270 – 9.7 Nucleazione simultanea e nucleazione progressiva, 277 – 9.8 Rimozione dell'ipotesi di casualità, 280

285 *Bibliografia essenziale*

1.1 Reticoli di Bravais

Caratteristica peculiare della struttura microscopica dei cristalli è rappresentata dall'ordine a lungo raggio. Nei cristalli gli atomi occupano posizioni ben precise e formano unità costitutive che vengono ripetute nello spazio. Un reticolo di Bravais è un'entità matematica rappresentata dall'insieme delle coordinate che definiscono le posizioni dell'unità ripetitiva. Il reticolo di Bravais è invariante per traslazione. La costruzione del cristallo, a partire dal reticolo di Bravais, si effettua "vestendo" i punti reticolari con l'unità ripetitiva, quest'ultima essendo un atomo, una molecola, un gruppo di atomi. Diamo le due seguenti definizioni di Reticolo di Bravais:

-In un reticolo di Bravais la disposizione dei punti risulta la medesima relativamente a qualunque punto del reticolo. In questa definizione è importante non solo la distanza relativa degli atomi dall'origine ma anche l'orientazione dei raggi vettore che ne definiscono le posizioni.

-Un reticolo di Bravais è costituito da un insieme di punti le cui posizioni sono definite dai seguenti vettori:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.1.1)$$

vale a dire, dalla combinazione lineare di tre vettori non complanari, \mathbf{a}_i , (non necessariamente normalizzati e ortogonali) denominati vettori primitivi di base. Nella eq.1.1.1 gli n_i sono numeri interi relativi.

Benché le due definizioni precedentemente espone risultino equivalenti, a seconda dei casi può risultare più conveniente ricorrere ad una anziché all'altra. La prima consente di stabilire, sulla base di semplici considerazioni geometriche, se un dato reticolo è di Bravais oppure no. La seconda, d'altro canto, risulta particolarmente utile per fini computazionali. Per esempio, la grafite può essere vista come un reticolo di esagoni ai cui vertici sono posizionati gli atomi di carbonio. Questo reticolo non è un reticolo di Bravais, in quanto la disposizione e l'orientazione degli atomi non è la medesima qualunque sia l'atomo che viene "scelto" come punto d'osservazione (fig. 1.1).

Come vedremo nel prosieguo, la scelta della base $\{\mathbf{a}_i\}$ non è univoca; è possibile scegliere la base in infiniti modi diversi. In un reticolo finito i coefficienti n_1 , n_2 e n_3 sono limitati negli intervalli: $0 \leq n_1 \leq N_1 - 1$, $0 \leq n_2 \leq N_2 - 1$, $0 \leq n_3 \leq N_3 - 1$. Il numero totale di punti, N , è

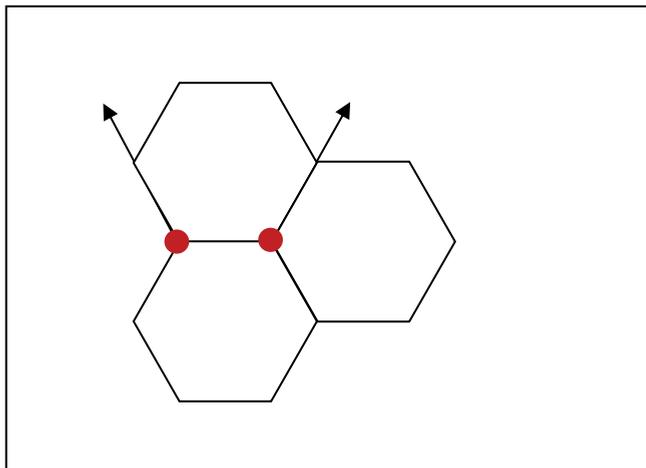


Figura 1.1. Disposizione degli atomi sul piano della grafite.

pertanto uguale a $N_1 N_2 N_3 = N$. Definendo opportune condizioni periodiche è possibile considerare il reticolo finito (costituito da N punti) ma illimitato. Di fatto si introducono condizioni periodiche, il che implica considerare repliche del reticolo finito nello spazio. In questa maniera si elimina l'effetto della rottura dell'invarianza traslazionale causata dalla presenza dei bordi del reticolo (superfici).

A seguire riportiamo alcuni esempi di reticoli di Bravais.

Reticolo cubico semplice (sc, simple cubic)

I vettori primitivi di base sono esprimibili in termini dei versori ortonormali $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, come segue (figura 1.2):

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \qquad \mathbf{a}_2 = a\hat{y} \qquad \mathbf{a}_3 = a\hat{z}$$

In un cristallo la superficie fornisce un contributo trascurabile all'energetica del solido, a condizione che il numero di atomi totali del solido sia sufficientemente elevato. Si può effettuare una stima del numero di atomi della superficie di un solido come segue. Si considera un cristallo a forma di cubo di spigolo L , costruito posizionando gli atomi ai vertici di un reticolo di Bravais cubico semplice. Si ha:

$$N = \rho L^3 = \frac{1}{a^3} L^3 \qquad (1.1.2)$$

dove a è il passo reticolare e ρ il numero di atomi per unità di volume. Pertanto, $L = aN^{\frac{1}{3}}$ e il numero di atomi che appartengono alla superficie del solido è uguale a

$$N_s = 6\rho_s L^2 = 6a^{-2}a^2 N^{\frac{2}{3}} \approx N^{\frac{2}{3}}, \quad (1.1.3)$$

dove $\rho_s = a^{-2}$ è la concentrazione superficiale di atomi. Se il solido contiene un numero di atomi dell'ordine di $0.1 \mathcal{N}$, (con \mathcal{N} numero di Avogadro) si avrà $\frac{N_s}{N} = (0.1 \mathcal{N})^{-1/3} \approx 10^{-8}$. Nei solidi di dimensioni nanometriche il contributo dovuto agli atomi di superficie non si può generalmente trascurare.

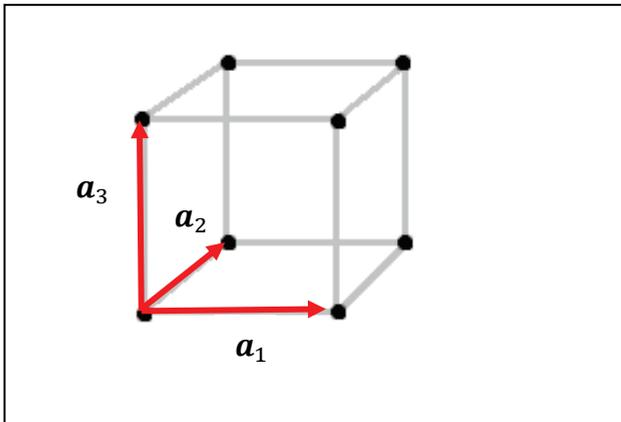


Figura 1.2. Vettori primitivi di base del cubico semplice.

Reticolo cubico a corpo centrato (bcc, body centered cubic)

Questo reticolo si ottiene a partire dal cubico semplice aggiungendo un punto al centro di ogni cella¹. I vettori primitivi di base (fig. 1.3a) sono esprimibili mediante i versori ortonormali \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} come segue

¹ A prima vista può sembrare che il punto al centro del cubo e i punti ai vertici non siano equivalenti (in contraddizione con la definizione di reticolo di B.). Questo è dovuto al fatto che nella figura viene disegnata una sola cella. Se si immagina di replicare la cella nelle tre direzioni, si capisce subito che il bcc si ottiene dalla compenetrazione di due reticoli cubici semplici. Un punto può essere considerato sia al vertice che al centro di un cubo.

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \qquad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \qquad \mathbf{a}_3 = a\hat{z}.$$

Come anticipato, essendo la scelta della base non univoca, è conveniente scegliere una base i cui vettori sono esprimibili in termini di combinazioni lineari simmetriche dei tre versori (fig.1.3b):

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}).$$

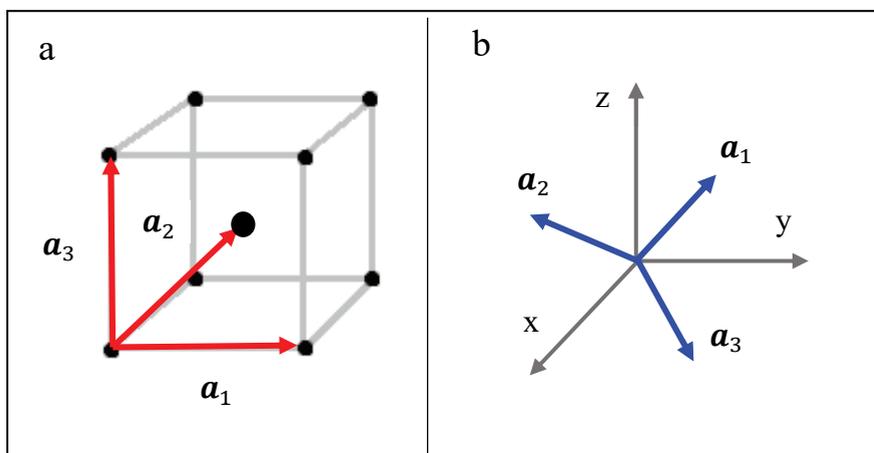


Figura 1.3. Vettori primitivi di base del cubico a corpo centrato.

Reticolo cubico a facce centrate (fcc, face centered cubic)

I vettori primitivi di base rappresentati in figura 1.4 sono esprimibili mediante i versori ortonormali \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \qquad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \qquad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}).$$

Riportiamo una breve lista di alcuni elementi che cristallizzano nella struttura del cubico a corpo centrato e nel cubico a facce centrate: (bcc) Cr, Fe (α), K, Li, Na, Rb, Cs; (fcc) Ca, Cu, Al, Pb, Pt, Ag, Fe (γ).

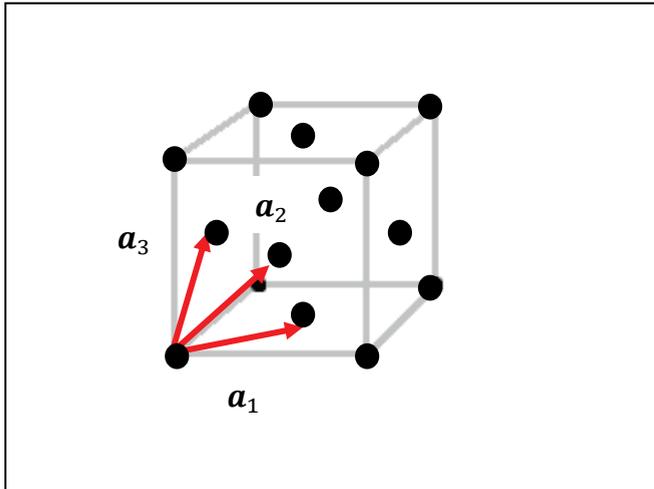


Figura 1.4. Vettori primitivi di base del cubico a facce centrate.

Quando si parla di reticolo di Bravais ci si riferisce ai vettori \mathbf{R} sotto i quali il reticolo è invariante per traslazione. Il numero di coordinazione (n) è definito come il numero di siti primi vicini ad ogni sito del reticolo (per definizione di reticolo di Bravais tutti i siti sono equivalenti). Riportiamo di seguito il numero di coordinazione e la distanza tra siti primi vicini per i tre reticoli finora discussi (cubico semplice (sc), cubico a corpo centrato (bcc), cubico a facce centrate (fcc)):

$$n_{sc} = 6, \quad d_{cs} = a$$

$$n_{fcc} = 12, \quad d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

$$n_{bcc} = 8, \quad d_{bcc} = \frac{\sqrt{3}}{2} a.$$

1.2 Celle primitive

Diamo ora la definizione di *cella primitiva unitaria* di un reticolo di Bravais: è una regione di volume che, sottoposta a traslazione per tutti i vettori di reticolo diretto, \mathbf{R} , consente di ricoprire tutto il volume del reticolo senza che si verifichino sovrapposizioni per due differenti traslazioni. In altri termini, sottoposta ad operazioni di traslazione la

cella primitiva ricopre il reticolo senza lasciare vuoti e senza dare luogo a sovrapposizioni. La cella è detta unitaria poiché contiene un solo sito/punto reticolare. La scelta della cella primitiva unitaria non è univoca. Nella figura 1.5 viene riportato un esempio per un reticolo obliquo bidimensionale. In particolare, in grigio chiaro sono visibili 4 celle (ognuna di esse è unitaria in quanto ogni sito al vertice contribuisce per 1/4 al numero di punti della cella). In grigio scuro è evidenziata una cella unitaria che contiene un solo punto posizionato al suo interno.

Il volume della cella primitiva unitaria è pari a $v = \frac{1}{\rho}$ dove ρ è la concentrazione dei siti del reticolo di Bravais. La cella primitiva unitaria è generalmente definita come la regione di spazio i cui punti sono identificati tramite i seguenti vettori:

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3 \quad 0 \leq x_1, x_2, x_3 \leq 1. \quad (1.2.1)$$

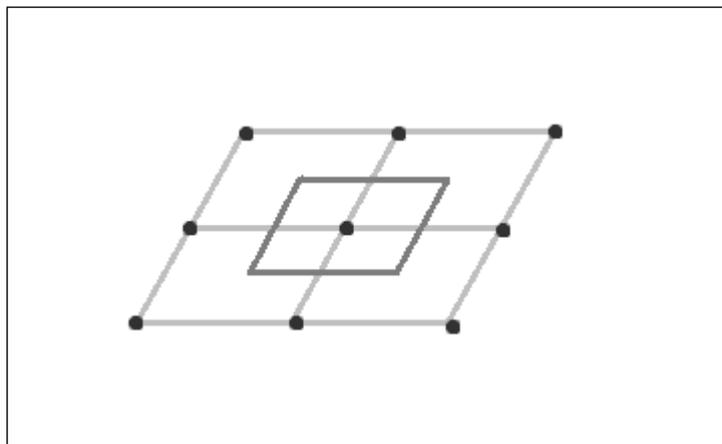


Figura 1.5. Reticolo obliquo bidimensionale.

Dalla condizione 1.2.1 si evince che la cella unitaria è il poliedro i cui spigoli sono costituiti dai vettori primitivi di base. In generale la cella primitiva unitaria così definita non presenta la stessa simmetria del cristallo. Ad esempio, il reticolo fcc ha la simmetria del cubo, la quale non corrisponde a quella della cella i cui spigoli sono i vettori primitivi di base dell'fcc.

Al fine di preservare le informazioni sulla simmetria del reticolo, si definisce *cella convenzionale* quella che ha la stessa simmetria del

reticolo ma che non contiene, necessariamente, un punto reticolare (e quindi non è unitaria). Ad esempio, le celle convenzionali del bcc e dell'fcc, riportate in figura 1.6, contengono rispettivamente 2 e 4 punti.

Il calcolo della densità teorica si effettua pesando i siti reticolari con un fattore che dipende dalla posizione del punto nella cella: il fattore vale 1 per i punti interni, 1/2 per i punti sulle facce, 1/4 per quelli sugli spigoli ed 1/8 per i punti ai vertici della cella. Nel caso sopra considerato si ha per la densità teorica $\rho_{teo,bcc} = \frac{2}{a^3}$ e $\rho_{teo,fcc} = \frac{4}{a^3}$ mentre per il numero di punti per cella $n_{bcc} = 1 + \frac{1}{8}8 = 2$ e $n_{fcc} = \frac{1}{8}8 + \frac{1}{2}6 = 4$.

È possibile definire una cella unitaria che al contempo preservi le proprietà di simmetria del reticolo di Bravais. Questa cella prende il nome di cella di Wigner-Seitz (WS) e si ottiene effettuando la tassellazione dello spazio, secondo Voronoi, sulla base dei punti del reticolo. Dato un reticolo di Bravais si effettua la seguente costruzione che illustriamo nel caso 2D.

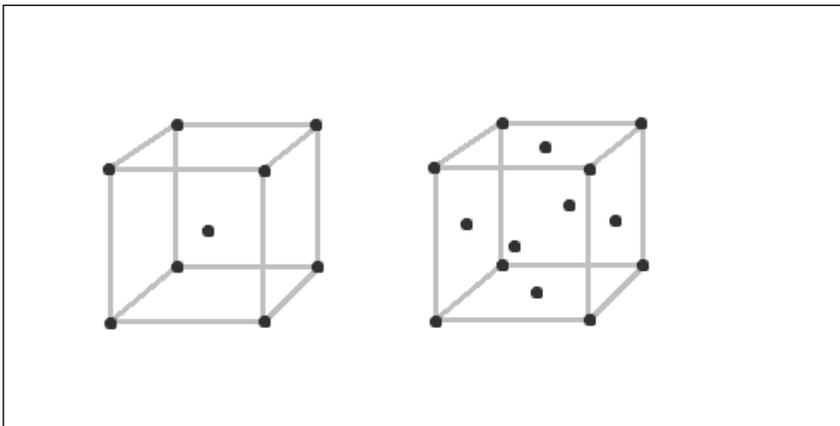


Figura 1.6. Celle convenzionali del bcc e dell' fcc.

Si sceglie un punto e lo si unisce, mediante segmenti rettilinei, ai punti (siti reticolari) ad esso vicini. Si tracciano le normali a questi segmenti nei loro punti medi. La cella di WS è il poligono definito dalla unione delle normali la cui distanza dal punto centrale è minima (vedi fig.1.7). Va da sé che alcune normali non faranno parte della costruzione della cella in quanto troppo distanti dal punto centrale. In questa maniera i punti all'interno della cella sono più vicini al punto centrale di quanto non lo siano rispetto a tutti gli altri punti del reticolo.

In 3D la costruzione si effettua considerando piani normali invece che segmenti. Pertanto, sulla base della presente costruzione si deduce che la cella di WS contiene un solo punto reticolare e, traslata di vettori di reticolo diretto, non dà origine a sovrapposizioni tra celle. In 3D la cella di Wigner-Seitz del bcc ha la forma di un ottaedro troncato, mentre quella dell'fcc di un dodecaedro rombico. Nel primo caso la coordinazione con i punti secondi vicini è ottaedrica.

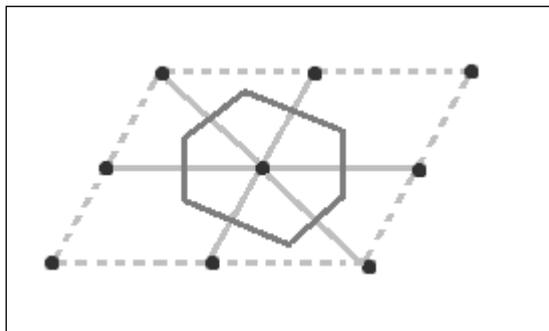


Figura 1.7. Illustrazione del metodo di costruzione della cella di WS.

1.3 Cambiamenti di base

In questo paragrafo dimostriamo che la scelta dei vettori primitivi di base non è univoca. La dimostrazione viene proposta nel caso bidimensionale ma può essere facilmente estesa al caso tridimensionale. Un piano del reticolo di Bravais tridimensionale è un reticolo di Bravais 2D: $\mathbf{R} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + 0 \mathbf{a}_3$ (fig.1.8). Esprimiamo i vettori della nuova base, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , in termini dei vettori primitivi di base \mathbf{a}_i :

$$\mathbf{b}_1 = n_{11} \mathbf{a}_1 + n_{12} \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{b}_2 = n_{21} \mathbf{a}_1 + n_{22} \mathbf{a}_2 \quad (1.3.1)$$

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{Bmatrix} = \{\mathbf{b}\} = \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} \\ n_{21} & n_{22} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{Bmatrix} = \hat{N} \begin{Bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{Bmatrix} = \hat{N} \{\mathbf{a}\} \quad (1.3.2)$$

Consideriamo la trasformazione 1.3.2 per coefficienti n_{ij} interi (relativi) tali che il valore del determinante della matrice \hat{N} risulti uguale a uno. Sotto queste condizioni, essendo il $\det \hat{N} \neq 0$, esiste la

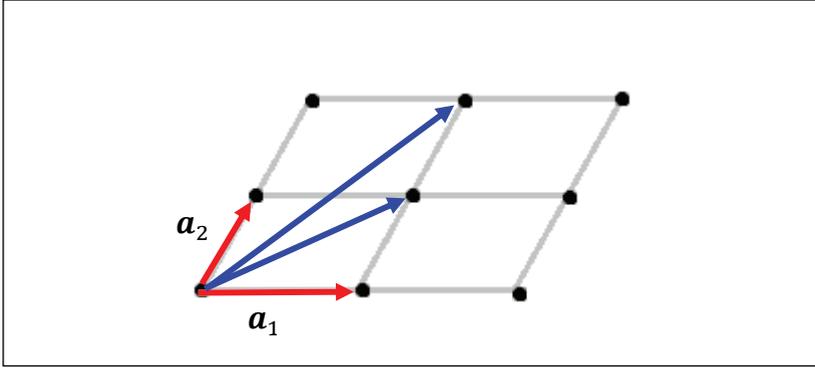


Figura 1.8. Piano reticolare definito dai vettori di base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Nella figura è riportata una seconda base che può parimenti essere scelta per definire il reticolo.

matrice inversa \hat{N}^{-1} tale che $\hat{N}\hat{N}^{-1} = 1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$. Inoltre, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 sono linearmente indipendenti in quanto $\det \hat{N} = 1$. Il sistema 1.3.2 può essere pertanto risolto rispetto agli \mathbf{a}_i in termini dei vettori della nuova base, $\{\mathbf{a}\} = \hat{N}^{-1}\{\mathbf{b}\}$ con $\det \hat{N}^{-1} = 1$:

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{n}_{11} & \tilde{n}_{12} \\ \tilde{n}_{21} & \tilde{n}_{22} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{Bmatrix} = \hat{N}^{-1} \begin{Bmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{Bmatrix} \quad (1.3.3)$$

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \tilde{n}_{11}\mathbf{b}_1 + \tilde{n}_{12}\mathbf{b}_2 \\ \mathbf{a}_2 = \tilde{n}_{21}\mathbf{b}_1 + \tilde{n}_{22}\mathbf{b}_2. \end{cases} \quad (1.3.4)$$

Nelle eq.1.3.3 e 1.3.4 gli elementi della matrice \hat{N}^{-1} , \tilde{n}_{ij} , sono interi (relativi) in quanto i cofattori della matrice \hat{N} sono interi ed il $\det \hat{N} = 1$. Dobbiamo ora dimostrare che \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 sono due vettori primitivi di base per il reticolo di B. Per definizione di reticolo di B, ad *un qualunque punto* del reticolo è associato un vettore \mathbf{t} così definito

$$\mathbf{t} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2$$

ovvero, usando la 1.3.4,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{t} &= m_1(\tilde{n}_{11}\mathbf{b}_1 + \tilde{n}_{12}\mathbf{b}_2) + m_2(\tilde{n}_{21}\mathbf{b}_1 + \tilde{n}_{22}\mathbf{b}_2) \\
 &= (m_1\tilde{n}_{11} + m_2\tilde{n}_{21})\mathbf{b}_1 + (m_1\tilde{n}_{12} + m_2\tilde{n}_{22})\mathbf{b}_2 \\
 &= \tilde{m}_1\mathbf{b}_1 + \tilde{m}_2\mathbf{b}_2,
 \end{aligned} \tag{1.3.5}$$

dove i coefficienti \tilde{m}_i sono interi. La 1.3.5 altro non è che la definizione, data all'inizio del capitolo, di reticolo di Bravais con i vettori primitivi di base \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . Dobbiamo ora dimostrare che la cella costruita sui vettori \mathbf{b}_i è unitaria. A tal fine basta verificare che il volume della cella costruita sui vettori di base \mathbf{b}_i è uguale al volume della cella primitiva unitaria costruita sui vettori di base \mathbf{a}_i , che è pari a uno. Con riferimento alla figura 1.9 si ha che l'area del parallelogramma definito dai vettori \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , è data da

$$A = b h = a_1 a_2 \sin \alpha = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = |\hat{\mathbf{z}}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)| \tag{1.3.6}$$

con $\hat{\mathbf{z}}$ normale al piano che contiene i due vettori. Secondo la 1.3.6 l'area della cella della nuova base sarà uguale a

$$\begin{aligned}
 \Omega_b &= |\hat{\mathbf{z}}(\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2)| = |\hat{\mathbf{z}}[(n_{11}\mathbf{a}_1 + n_{12}\mathbf{a}_2) \times (n_{21}\mathbf{a}_1 + n_{22}\mathbf{a}_2)]| \\
 &= |\hat{\mathbf{z}}[n_{11}n_{21}\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_1 + n_{12}n_{21}\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_1 + n_{11}n_{22}\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \\
 &\quad + n_{12}n_{22}\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_2]| \\
 &= |\hat{\mathbf{z}}[(n_{11}n_{22} - n_{12}n_{21})\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]| = |\hat{\mathbf{z}}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)| = \Omega_a.
 \end{aligned}$$

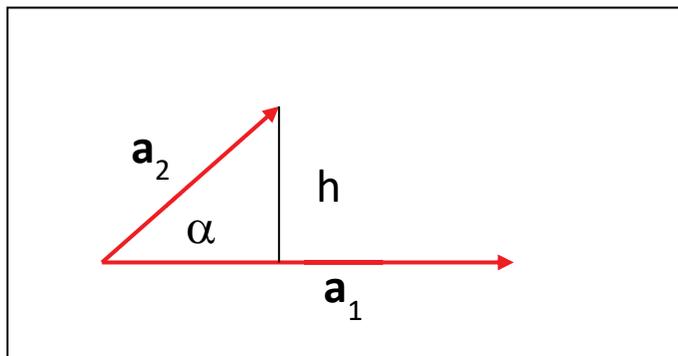


Figura 1.9. Definizione delle grandezze utilizzate nel calcolo dell'area della cella primitiva del reticolo obliquo (2D).