

## Materiali per le nuove tecnologie

La studio della chimica dello stato solido offre ancora un ampio spazio di ricerca che ha permesso di progettare superconduttori, materiali magnetici o materiali che si illuminano al buio.

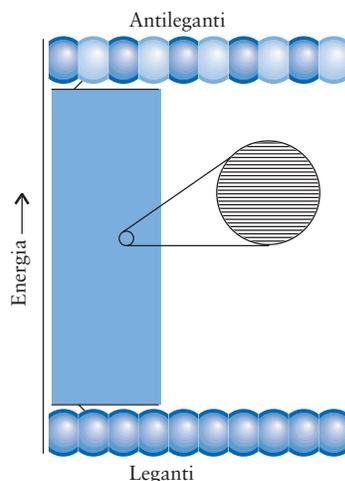
### ■ Il legame nello stato solido

Le sostanze possono essere classificate in base alla propria resistenza e al modo in cui questa varia con la temperatura. Si dicono **isolanti** le sostanze che non conducono elettricità perché possiedono una resistenza molto elevata; i **conduttori** metallici sono conduttori elettronici in cui la resistenza cresce con l'aumentare della temperatura; i **semiconduttori** sono conduttori elettronici in cui la resistenza diminuisce con l'aumentare della temperatura; i **superconduttori** sono conduttori elettronici con resistenza nulla a temperature molto basse; infine gli **elettroliti solidi** sono conduttori ionici.

### ■ I conduttori

Le proprietà elettriche delle diverse sostanze possono essere spiegate con la teoria degli orbitali molecolari. Quando  $N$  orbitali atomici si fondono insieme in una molecola, si formano  $N$  orbitali molecolari. Lo stesso accade con i metalli anche se in questo caso  $N$  è un numero molto grande. La conseguenza è che in un metallo si forma una banda quasi continua (► Figura 1).

Quando una banda è vuota o incompleta è detta *banda di conduzione*. Qui gli elettroni sono liberi di muoversi e trasportare la corrente elettrica all'interno del solido. Per far sì che il solido conduca, quindi, basta fornire un'infima quantità di energia ed eccitare gli elettroni, che passano dagli orbitali completi a quelli vuoti della banda di conduzione. Se aumentiamo la temperatura gli atomi vibrano e collidono



► **Figura 1** Una linea di atomi dà origine a una banda energetica quasi continua di orbitali molecolari. Nel margine inferiore della banda gli orbitali molecolari sono completamente leganti, nel margine superiore sono completamente antileganti. L'ingrandimento mostra che, sebbene la banda delle energie permesse appaia continua, in realtà è composta da livelli discreti molto ravvicinati.

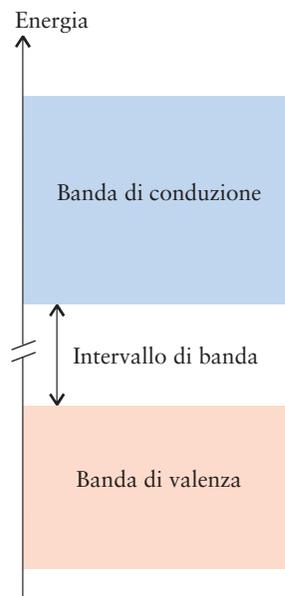
con gli elettroni in movimento, impedendone il movimento e aumentando la resistenza.

### ■ Gli isolanti

Negli isolanti l'energia necessaria per eccitare gli elettroni dalla *banda di valenza* (bande di orbitali completi) a quella di conduzione è molto elevata. Essendo, quindi, le due bande separate da un intervallo energetico molto ampio, gli elettroni non sono mobili e il solido non conduce elettricità (► Figura 2).

### ■ I semiconduttori

I semiconduttori non sono altrettanto adatti a condurre corrente elettrica e, in questo caso, aumentando la temperatura, la resistenza diminuisce. Questo perché in un *semiconduttore intrinseco* una banda di conduzione vuota si trova in prossimità di una banda di valenza piena e



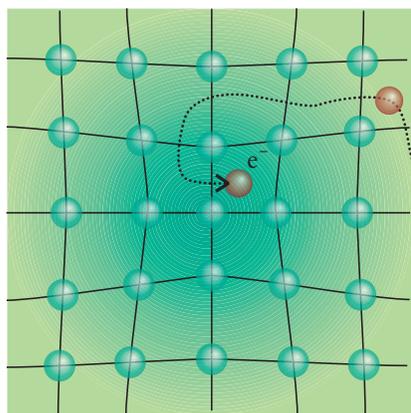
► **Figura 2** In un tipico solido isolante, la banda di valenza piena è ampiamente separata da quella di conduzione vuota. Si noti il taglio dell'asse verticale.

scaldare il solido serve a fare saltare gli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione.

L'attitudine di un semiconduttore a condurre corrente elettrica può essere incrementata con una modificazione chimica, che comporta un'aggiunta di elettroni alla banda di conduzione o una eliminazione di elettroni dalla banda di valenza. In gergo, si dice che il solido viene «drogato», cioè vengono disperse delle impurezze al suo interno. Quello che si ottiene è un *semiconduttore estrinseco*.

### ■ I superconduttori

I superconduttori sono materiali molto promettenti che offrono la possibilità di avere trasmissioni efficienti di energia, migliorare la capacità e qualità dei sistemi di comunicazione e ridurre la perdita di energia durante la trasmissione. Per



► **Figura 3** La formazione di una coppia di Cooper. Quando un elettrone disturba il reticolo cristallino, l'energia di un secondo elettrone si abbassa qualora questo entri nella stessa regione. L'interazione elettrone-reticolo lega i due elettroni in una coppia.

*superconduttività* si intende l'assenza di resistenza, che si verifica raffreddando una sostanza al di sotto della temperatura di transizione caratteristica ( $T_c$ ). La superconduttività infatti è dovuta alla formazione di una coppia di Cooper: due elettroni appaiati in seguito a vibrazioni reticolari che, come due buoi in uno stesso giogo, possono viaggiare quasi liberamente attraverso il reticolo (► Figura 3). La coppia e la superconduttività che ne deriva sopravvivono solo se la temperatura è talmente bassa per cui le vibrazioni reticolari non separano la coppia di Cooper.

La superconduttività fu osservata per la prima volta nel 1911 nel mercurio e in seguito sono stati identificati molti altri semiconduttori metallici. Il problema è che per raffreddarli bisogna ricorrere all'elio liquido, molto costoso. Esistono anche superconduttori ad alta temperatura (HTSC) costituiti da ossidi ceramici duri e fragili, e un'altra alternativa migliore, soprattutto per il trasporto di elettricità, è il superconduttore metallico diboruro di magnesio,  $MgB_2$ . Si tratta di un composto poco costoso che può essere raffreddato con una semplice unità frigorifera.

## ■ I materiali luminescenti

La *luminescenza* è un'emissione di luce. Nel caso della *chemiluminescenza*, l'emissione si verifica in seguito a una reazione chimica, dovuta ai prodotti formati in stati energeticamente eccitati (► Figura 4). La *bioluminescenza* invece è una forma di chemiluminescenza generata da un organismo vivente: è il caso delle lucciole che brillano grazie al composto luminescente *luciferina*, prodotto dall'enzima *luciferasi*.

Fluorescenza e fosforescenza sono fenomeni molto simili, in cui si ha emissione di luce da parte di molecole eccitate da radiazioni di alta frequenza. In *fluorescenza*, però, l'emissione della luce dura solo per pochi nanosecondi dopo che è cessata l'illuminazione, mentre nella *fosforescenza* l'emissione persiste anche per alcuni secondi dopo la cessazione dello stimolo. La differenza nel meccanismo di questi fenomeni è dovuta al fatto che nella fluorescenza l'orientazione dello spin dell'elettrone eccitato viene con-



► **Figura 4** La chemiluminescenza, emissione di luce a seguito di una reazione chimica, si verifica aggiungendo perossido di idrogeno a una soluzione del composto organico perilene. Il perossido di idrogeno di per sé può risultare fluorescente, ma in questa circostanza la luce è emessa dal perilene.

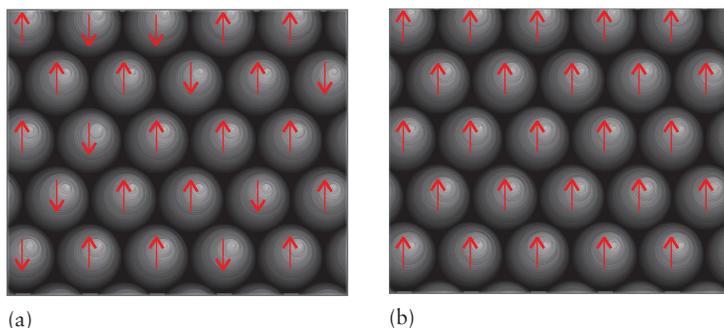
servata, mentre nella fosforescenza l'elettrone diviene spaiato e ci vuole più tempo perché lo spin si inverte nuovamente. La *triboluminescenza* invece è un tipo di luminescenza che scaturisce dalle sollecitazioni meccaniche di un cristallo.

I materiali fluorescenti sono molto importanti nella ricerca clinica e per l'industria elettronica. I tubi di luce fluorescente, grandi come una matita, sono usati per realizzare la retroilluminazione degli schermi LCD dei computer, mentre i materiali fosforescenti venivano un tempo usati per i raggi catodici degli schermi dei televisori e dei computer e ora per gli schermi al plasma. Gli schermi a diodi luminosi (LED) impiegano anch'essi materiale luminescente.

## ■ I materiali magnetici

Le sostanze possono essere *paramagnetiche* o *diamagnetiche*. Le prime hanno la tendenza a mostrare proprietà magnetiche in presenza di un campo magnetico: è il fenomeno del *paramagnetismo*, che si manifesta quando un atomo o una molecola possiedono almeno un elettrone spaiato. Sono diamagnetiche, invece, le sostanze che non contengono elettroni spaiati e sono respinte da un campo magnetico. Nelle sostanze diamagnetiche gli effetti magnetici degli elettroni si annullano e l'atomo non ha un momento magnetico. Nelle sostanze paramagnetiche invece si verifica il contrario, ma i momenti magnetici dei singoli atomi sono orientati a caso e il paramagnetismo è debole. Il disordine dell'orientamento infatti permane anche in presenza di un campo magnetico esterno, che tenderebbe ad allineare i momenti atomici in direzione del campo.

In alcuni metalli del gruppo *d* si verifica un fenomeno noto come *ferromagnetismo*, più intenso del paramagnetismo, in cui gli elettroni spaiati di molti atomi contigui si allineano ordinatamente sotto l'effetto



► **Figura 5** I materiali ferromagnetici comprendono ferro, cobalto e il minerale magnetite a base di ossido di ferro. Essi sono costituiti da cristalli nei quali gli elettroni di molti atomi hanno spin paralleli (spaiati) e danno origine a un forte campo magnetico. (a) Prima della magnetizzazione, quando l'allineamento degli spin è pressoché casuale. (b) Dopo la magnetizzazione. Le frecce in rosso rappresentano gli spin.

del campo magnetico (► Figura 5). Queste regioni di spin allineati sono chiamate *domini* e sopravvivono anche quando il campo si estingue. Il materiale ferromagnetico diventa paramagnetico, al di sopra di una certa temperatura critica, detta di Curie, perché l'agitazione termica è tale da annullare l'allineamento.

## ■ I materiali compositi

I materiali compositi sono materiali molto forti, formati da due o più

materiali solidificati insieme e si ritrovano anche in natura. Ne sono un esempio il guscio delle conchiglie marine, composti da una matrice organica e dai cristalli di carbonato di calcio, e le ossa del nostro organismo, composte da cristalli di fosfato di calcio inclusi dentro un polimero naturale detto collagene, che li tiene fermi pur consentendo elasticità.

I materiali ceramici, duri ma fragili, possono essere rafforzati inserendo

al loro interno fiocchi di materiali forti e tenaci, come il diboruro di titanio,  $TiB_2$ . Un materiale simile, composto da fiocchi ceramici dispersi in un polimero dell'acido lattico, viene usato anche per risanare le fratture ossee. Il materiale, iniettato come pasta all'interno della frattura, solidifica a temperatura corporea e forma una sorta di ponte che favorisce la guarigione e la crescita di nuove cellule ossee intorno a esso.