

DINO AQUILANO *, FRANCESCO ABBONA *

MORFOLOGIA CRISTALLINA: I - FORME DI EQUILIBRIO E DI CRESCITA DI UN CRISTALLO **

RIASSUNTO. — Viene trattato lo studio della forma di equilibrio di un cristallo, insieme ai metodi che possono essere impiegati per la sua derivazione tanto teorica quanto sperimentale. Vengono illustrati a questo scopo i metodi teorici di Gibbs-Curie-Wulff (fenomenologico), di Stranski-Kaischew (statistico) e di Hartman (strutturale).

Come esemplificazione dei metodi sperimentali viene presentato il metodo di Lemmlein-Klija e Bienfait-Kern per l'ottenimento della forma d'equilibrio relativa a cristalli di piccole dimensioni. Viene sottolineata inoltre l'influenza che l'ambiente di formazione del cristallo esercita sulla forma d'equilibrio (azione delle impurezze sull'energia libera specifica di superficie delle facce cristalline).

La morfologia di crescita di un cristallo viene discussa sulla base del carattere F, S o K delle facce, definito secondo Stranski-Kaischew e Hartman-Perdok.

È posta in evidenza in particolare la dipendenza della forma di crescita di un cristallo dalla sua forma di equilibrio.

Si dimostra infine, secondo Stranski-Kaischew, come il meccanismo di crescita di una faccia possa modificarsi a causa dell'assorbimento temporaneo di sostanze estranee, seguendo le transizioni: $F \rightleftharpoons S$, $F \rightleftharpoons K$, $S \rightleftharpoons K$.

ABSTRACT. — The article deals with the equilibrium form of a crystal and with the methods for the theoretical derivation and the practical obtention of this form.

To this purpose, the theoretical methods by Gibbs-Curie-Wulff (phenomenologic), by Stranski-Kaischew (statistic) and by Hartman (structural) are discussed and, as an example of the experimental methods, the Lemmlein-Klija and Bienfait-Kern's method for the obtention of the equilibrium form of crystals with small dimensions.

It is also examined the influence that the growth medium shows on the equilibrium form (effect of impurities on the specific free energy of the crystal faces).

The growth morphology of a crystal is discussed on the ground of the F, S or K character of the faces, as defined by Stranski-Kaischew and Hartman-Perdok. Particular attention is given to the dependence of the growth form on its equilibrium form.

Finally it is shown, following Stranski-Kaischew, that the growth mechanism of a face may be modified owing to the temporary absorption of foreign substances, along the transitions $F \rightleftharpoons S$, $F \rightleftharpoons K$, $S \rightleftharpoons K$.

Introduzione

Un cristallo che cresce in un mezzo fluido presenta un insieme di facce piane la cui comparsa dipende dalle condizioni del sistema. La cristallografia studia generalmente i rapporti tra queste differenti facce, la struttura cristallina e le proprietà fisiche dei cristalli. Essa ignora le relazioni causali che intercorrono tra la comparsa

* Istituto di Mineralogia, Cristallografia e Geochimica dell'Università di Torino. ** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

delle facce e le condizioni del sistema e quindi non può interessarsi ai meccanismi che presidono la crescita dei cristalli.

In cristallografia si chiama forma cristallina l'insieme delle facce che si deducono le une dalle altre tramite l'intervento degli elementi di simmetria del gruppo puntuale associato al cristallo; si definisce inoltre morfologia di un cristallo l'insieme delle forme che lo caratterizzano, mentre per abito cristallino si intende lo sviluppo relativo che tali forme assumono sotto determinate condizioni di crescita. L'abito cristallino dipenderà quindi da fattori cinetici e dai meccanismi di crescita di ogni singola faccia cristallina; esso sarà inoltre legato ai parametri termodinamici che determinano la forma di un cristallo all'equilibrio.

Per questo motivo la teoria della crescita cristallina tratta tanto la morfologia di equilibrio di un cristallo, quanto la sua morfologia di crescita. E, anche se quest'ultima è quella che si osserva comunemente, tanto in natura quanto in laboratorio, la nozione di morfologia di equilibrio presenta un valore non solo teorico ma anche pratico, grazie alle relazioni esistenti tra essa e la morfologia di crescita.

Compito della prima parte di questo lavoro è, di conseguenza, offrire una rassegna sui metodi teorici di approccio alle forme di equilibrio e di crescita e di presentare i metodi sperimentali mediante i quali può essere osservata la forma di equilibrio per cristalli di piccole dimensioni.

1. Forma d'equilibrio di un cristallo: sistema cristallo-vapore

1.1 *Approccio termodinamico fenomenologico di Gibbs-Wulff*

La trattazione termodinamica sulla forma di equilibrio dei cristalli è la prima in ordine di tempo ed è quella caratterizzata dalla più semplice presentazione formale. Dai lavori di Gibbs (1878) e Curie (1885) risulta che un cristallo in equilibrio con il suo ambiente di formazione, qualunque esso sia, possederà una forma definita da una sola variabile fisica macroscopica: l'energia libera specifica di superficie, γ_i , associata alle i facce di cui essa è costituita. Infatti, all'equilibrio, che si verifica a temperatura e pressione costanti, il cristallo non dovrà nè crescere nè diminuire in volume ($V_e = \text{cost.}$) e l'energia libera di tutta la sua superficie sarà minima. Queste condizioni si esprimono:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^N \gamma_i A_i = \text{minima}; \quad V_e = \text{cost.} \quad (1)$$

dove A_i rappresenta l'area della i -esima faccia e Γ l'energia libera di superficie per l'intero cristallo. Wulff (1901) interpretò le (1) geometricamente e ottenne per primo una relazione da cui è possibile conoscere quali facce di un cristallo possono entrare a far parte della forma di equilibrio. Mentre per la dimostrazione del teorema di Wulff si rimanda il lettore tanto al lavoro originale, quanto ad alcune rassegne critiche (LAUE, 1943; HERRING, 1952) noi ci limiteremo, per i nostri scopi, ad illustrare tale teorema nella sua formulazione applicativa: «...all'equilibrio il

rapporto tra l'energia specifica libera di ogni singola faccia (γ_i) e la distanza tra tale faccia e il centro della forma di equilibrio (h_i) è costante». Questa relazione, illustrata nella fig. 1, si esprime:

$$\gamma_1/h_1 = \gamma_2/h_2 = \dots = \gamma_i/h_i = \lambda \quad (2)$$

Nella (2) la costante λ , che permette di definire la dimensione assoluta della forma di equilibrio, è legata tanto al volume atomico della fase cristallina, quanto alla sovrassaturazione della fase ambiente, come verrà dimostrato nel paragrafo seguente (equazione 18).

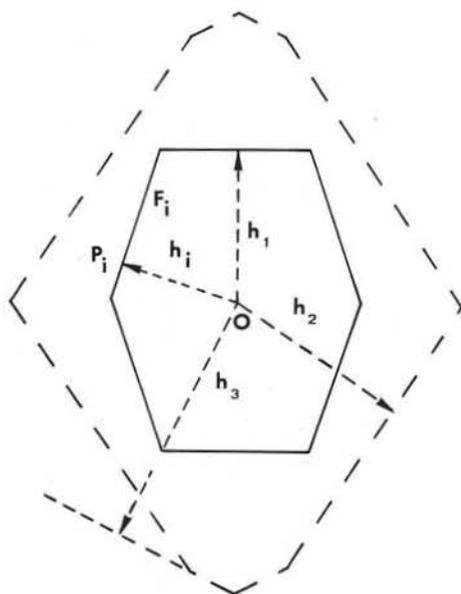


Fig. 1. — Rappresentazione schematica del Teorema di Wulff. I poliedri sono indicati mediante le loro facce F_i . Il poliedro interno, a cui è associata l'energia di superficie minima, rappresenta la forma d'equilibrio.

L'energia specifica di superficie, nel caso cristallo-vapore e per una faccia (hkl), è uguale al lavoro L necessario per separare gli atomi contenuti nell'area di maglia A_{hkl} dal piano hkl . Tenendo conto che in questa separazione si vengono a creare due superfici libere di area A_{hkl} , l'energia specifica γ_{hkl} sarà:

$$\gamma_{hkl} = L/2A_{hkl} \quad (3)$$

In riferimento alla fig. 2 sarà quindi:

$$\gamma_{001} = (\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3) / 2a_0^2 \quad (3')$$

Si pone ora il problema di come sia possibile ricavare la forma di equilibrio partendo dalla (2), pur senza volerne conoscere la dimensione assoluta. Per soddisfare tale esigenza bisogna conoscere i valori delle γ_i o mediante una determinazione sperimentale, o mediante il calcolo delle medesime attraverso i potenziali di interazione associati agli atomi (molecole, ioni) del cristallo e della fase ambiente. Si vedrà più avanti (par. 1.2) come sia possibile la determinazione delle γ_i da alcune esperienze di cristallizzazione; a titolo esemplificativo riportiamo invece un calcolo elementare basato sull'assunzione di un cristallo-modello di Kossel (1927), non polare e a reticolo cubico semplice.

Definiamo con ψ_1, ψ_2, ψ_3 rispettivamente le energie di interazione tra primi, secondi e terzi vicini nel cristallo ($\psi_1 > \psi_2 > \psi_3$) e con a_0 la distanza tra primi vicini, come indicato in fig. 2.

Analogamente si possono calcolare i valori di γ relativi alle facce (110), (111), (211), ecc... Di qui, applicando la (2), si ottengono i valori dei rapporti tra le h_i riferiti, per esempio, ad h_{001} , assunta come unità di confronto:

$$h_{110}/h_{001} = \gamma_{110}/\gamma_{001}; \quad h_{111}/h_{001} = \gamma_{111}/\gamma_{001}; \quad \text{ecc...} \quad (4)$$

È così possibile, note le (4), costruire il poliedro che definisce la forma d'equilibrio del cristallo. Si conducono cioè, a partire da un punto arbitrario O , i vettori \overline{OP}_i di modulo h_i in direzione perpendicolare alle facce rispettive di cui si è calcolato il corrispondente valore γ_i (fig. 1). La forma di equilibrio sarà il più piccolo poliedro convesso costruibile con le facce F_i normali in P_i ai vettori \overline{OP}_i . La figura 1 rappresenta schematicamente come non tutte le facce di un cristallo

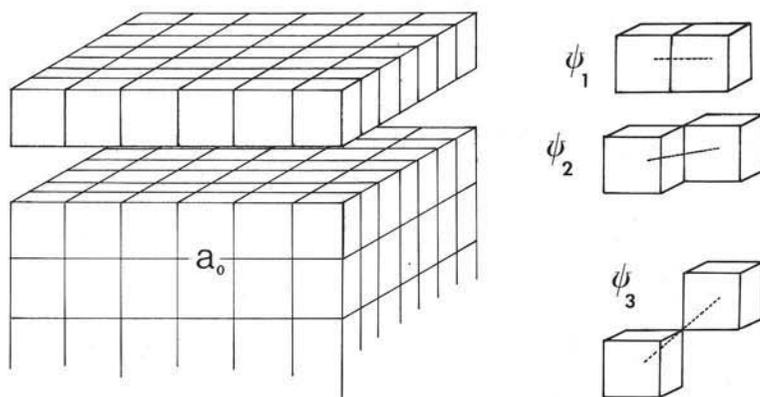


Fig. 2. — Rappresentazione del cristallo di Kossel. Le grandezze ψ_1, ψ_2, ψ_3 indicano le energie di separazione tra primi, secondi e terzi vicini.

possano entrare a far parte della forma d'equilibrio; in essa solo le facce che definiscono il poliedro più interno sono appartenenti a tale forma, mentre quelle più esterne non lo saranno, a causa della loro energia specifica di superficie troppo elevata. A questo proposito è necessario ricordare che il valore di γ nella (3) dipende dai rapporti tra le energie di interazione tra primi, secondi e terzi vicini ($\psi_2/\psi_1, \psi_3/\psi_1$); questo indica quanto sia importante l'influenza del raggio d'azione della funzione potenziale, associata alle forze d'interazione presenti in un edificio cristallino, sull'energia superficiale delle facce stesse. La forma d'equilibrio varierà quindi a seconda che possa essere trascurata o meno l'influenza dei secondi e terzi vicini o solo quella dei terzi vicini. Nello schema seguente sono raggruppate le forme cristallografiche che entrano a far parte della forma d'equilibrio calcolate da Stranski e Kaischew (1935 a) per cristalli non polari appartenenti a reticoli cristallini di alta simmetria:

Tipo di reticolo		primi vicini	primi e secondi vicini	primi, sec. e terzi vicini
		$\psi_2 = \psi_3 = 0$	$\psi_3 = 0$	$\psi_{n \geq 4} = 0$
Cubico	<i>P</i>	100	110, 111	211
»	<i>I</i>	110	100	211, 111
»	<i>F</i>	111, 100	110	311, 210, 531
Esag. compatto		0001, 10 $\bar{1}$ 1, 10 $\bar{1}$ 0	11 $\bar{2}$ 0, 10 $\bar{1}$ 2	—

È bene sottolineare a questo punto che se è necessario considerare la dipendenza di γ dai valori dell'energia di interazione reticolare, il limitarsi a queste sole interazioni non è però sufficiente. Infatti nei casi esemplificativi finora esaminati

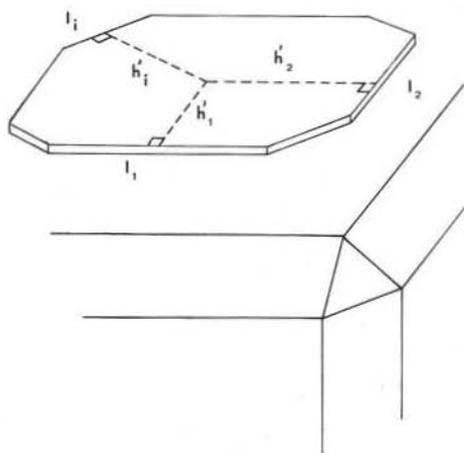


Fig. 3. — Estensione del Teorema di Wulff a un germe bidimensionale su una faccia cristallina.

le ψ tengono conto delle sole forze di volume del cristallo; è come considerare un cristallo in equilibrio con il suo vapore, unico caso in cui il valore di γ è indipendente dalle interazioni tra gli atomi di superficie e gli atomi che popolano l'ambiente di crescita. In tutti gli altri casi, come vedremo, γ dipenderà anche dalle interazioni tra le molecole di superficie del cristallo e le molecole che costituiscono o il solvente, il soluto e le eventuali impurezze (crescita da soluzione) o le molecole che costituiscono il fuso in cui il cristallo si forma.

Prima di chiudere questo paragrafo vale la pena ricordare che il teorema di

Wulff è valido anche per determinare la forma di equilibrio di uno strato cristallino bidimensionale formatosi su una faccia piana (fig. 3). Le condizioni di Gibbs-Curie si scrivono in questo caso:

$$P = \sum_{i=1}^n \rho_i l_i = \text{minima}; \quad (1/2) \sum_{i=1}^n l_i h'_i = \text{cost.} \quad (5)$$

dove P è l'energia libera di spigolo dell'intero germe bidimensionale e ρ_i è l'energia libera specifica dello spigolo i -esimo, l_i la sua lunghezza e h'_i la distanza dello spigolo i -esimo dal centro del poligono convesso. In questo caso la (3) si scrive:

$$\rho_1/h'_1 = \rho_2/h'_2 = \rho_i/h'_i = \text{costante.} \quad (6)$$

La determinazione della forma di equilibrio di un germe bidimensionale è quindi anche qui ricondotta alla determinazione delle ρ_i ; in questo caso però ci si deve accontentare di una valutazione delle ρ_i fatte mediante il calcolo, seguendo il metodo utilizzato per le γ_i ; fino ad oggi infatti è stato impossibile eseguire delle esperienze che permettano un'osservazione diretta della forma d'equilibrio di un germe bidimensionale.

1.2. *Approccio termodinamico-statistico di Stranski-Kaischew*

È intuitivo accettare che un cristallo è in equilibrio con il suo ambiente circostante se lo sono le singole facce da cui esso è limitato; a sua volta una faccia cristallina sarà in equilibrio se, nell'unità di tempo, il numero di atomi che arrivano dall'ambiente sulla sua superficie è uguale al numero di atomi che abbandonano la superficie per ritornare nell'ambiente stesso. Se consideriamo il modello di Kossel-Stranski della superficie di una faccia cristallina (fig. 4 a) esposta al vapore con cui

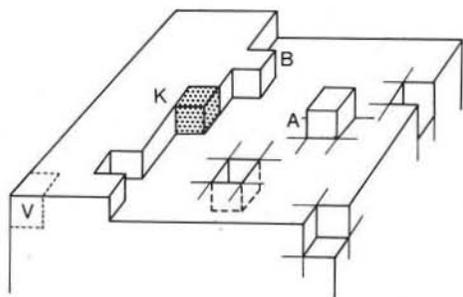
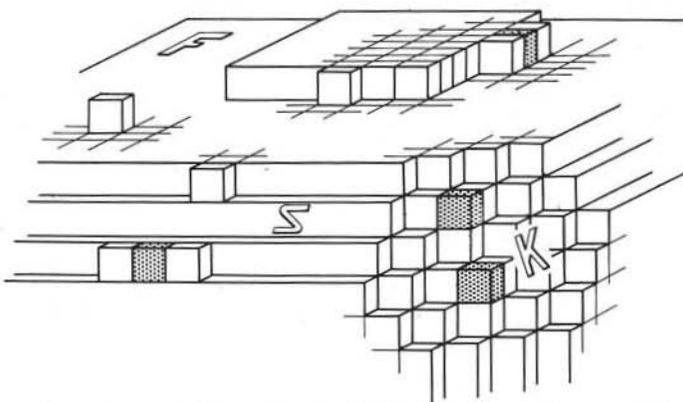


Fig. 4 a. — Siti di superficie di un cristallo di Kossel.

Fig. 4 b. — Schema delle facce di un cristallo di Kossel: sono presenti facce piane, a gradinata e a crescita diffusa (rispettivamente F, S e K nel senso di Hartman). Le unità di crescita vengono accettate in modo indifferenziato su qualunque sito della faccia K e vi possono aderire stabilmente. Per poter aderire su una faccia S o F esse dovranno invece trovare già disponibili rispettivamente dei filari incompleti o delle isole di crescita.



significato particolarmente importante è la posizione K. È facilmente dimostrabile che un atomo in tale posizione è legato al cristallo con un'energia pari a un mezzo di quella con cui un atomo è legato in una posizione qualsiasi nell'interno del cristallo stesso; considerando solo i primi vicini la sua energia di legame è: $\Phi_{1/2} = 3 \psi_1$ (1).

(1) L'indice 1/2 prende origine dal nome che questo sito cristallino ha ricevuto da Kossel (1927) e Stranski (1949): «Halbkristallage», ovvero «posizione di mezzo cristallo». Esso è ottenibile infatti separando in due un cristallo secondo un piano qualunque e asportando quindi a tale mezzo cristallo un semipiano di atomi e finalmente ancora un semifilare (fig. 2). Si può inoltre dimostrare che, se si trascurano gli atomi di vertice e di spigolo (ciò che è lecito solo per un grande cristallo), l'abbandono di un sito K da parte di un atomo genera un sito equivalente, e lo stesso succederà se un atomo viene ad occupare un tale sito. La crescita o l'evaporazione di un cristallo può avvenire quindi attraverso operazioni elementari di riempimento o di svuotamento di un sito K che prende per questo anche il nome di «Viederholbarer-schritte» ovvero «sito di passo ripetibile».

essa è in equilibrio, possiamo vedere che il lavoro necessario per trasferire un atomo dalla superficie al vapore dipende dalla posizione di tale atomo sulla superficie. Ad esempio la probabilità di evaporazione di un atomo in B è più bassa di quella relativa ad un atomo in A, essendo l'atomo in B più legato alla struttura cristallina dell'atomo in A. Di tutte le posizioni descritte in fig. 4 a quella che acquista un

All'equilibrio cristallo-vapore solo gli atomi che occupano tale tipo di sito sono in equilibrio con il vapore; gli atomi che sono legati al cristallo con energia minore di $\Phi_{1/2}$ (tipi *A*, *B*) non saranno stabilmente appartenenti al cristallo e quindi non dovranno essere presi in considerazione nella forma di equilibrio.

Per un cristallo « infinito » (AQUILANO e RUBBO, 1978) è possibile quindi eliminare tutti gli atomi per cui $\Phi < \Phi_{1/2}$ seguendo uno schema semplice: nel caso di un cristallo di Kossel (fig. 4) $\Phi_{1/2}$ avrà espressioni diverse a seconda del numero dei vicini che si considerano:

$$\begin{aligned} {}_1\Phi_{1/2} &= 3 \psi_1 \text{ (soli primi vicini)} \\ {}_2\Phi_{1/2} &= 3 \psi_1 + 6 \psi_2 \text{ (primi e secondi vicini)} \\ {}_3\Phi_{1/2} &= 3 \psi_1 + 6 \psi_2 + 4 \psi_3 \text{ (primi, secondi e terzi vicini)} \end{aligned} \quad (7)$$

Considerando ora un atomo che occupa un sito di vertice *V*, avremo rispettivamente:

$$\begin{aligned} {}_1\Phi_V &= 3 \psi_1 \\ {}_2\Phi_V &= 3 \psi_1 + 3 \psi_2 \\ {}_3\Phi_V &= 3 \psi_1 + 3 \psi_2 + \psi_3 \end{aligned} \quad (7')$$

Dalle (7, 7') si deduce che, se si considerano solo i primi vicini, ${}_1\Phi_V = {}_1\Phi_{1/2}$, il che significa che l'atomo in *V* potrà appartenere alla forma d'equilibrio, la quale sarà quindi caratterizzata dalla sola $\{100\}$. Se si considerano anche i secondi vicini sarà ${}_2\Phi_V < {}_2\Phi_{1/2}$, per cui l'atomo in *V* diventerà instabile e sulla forma d'equilibrio comincerà ad apparire anche la $\{111\}$.

Da queste considerazioni elementari si può vedere come i risultati illustrati a pag. 679 possano essere ottenuti anche mediante quest'ultima via, la quale offre, rispetto alla precedente, il vantaggio di poter essere estesa alla definizione dell'equilibrio per un cristallo di dimensioni « finite » (AQUILANO e RUBBO, 1978).

Per un tale tipo di cristallo gli atomi presenti sugli spigoli e sui vertici non possono più essere trascurati nel processo di scambio di materia tra il cristallo e il vapore e non ci sarà più quindi una posizione di tipo *K* che possa essere considerata come rappresentativa di tutti gli atomi di superficie nel processo di evaporazione o condensazione del cristallo. Stranski e Kaischew introdussero il concetto di « lavoro medio di separazione » (per atomo) come energia di legame rappresentativa per una determinata superficie cristallina di un cristallo finito. Riferendoci alla figura 2 tale lavoro medio di separazione si calcola prendendo la media di tutte le energie di separazione che bisogna fornire agli atomi dello strato esposto al vapore per farli evaporare; se si considerano per semplicità solo i primi vicini, esso si esprime come:

$$\langle \Phi \rangle = (1/n^2) [(n-1)^2 3 \psi_1 + 2(n-1) 2 \psi_1 + \psi_1] \quad (8)$$

dove *n* è il numero di atomi presenti sullo spigolo del cubo di fig. 2. L'espressione (8) è riducibile a:

$$\langle \Phi \rangle = 3 \psi_1 - 2 \psi_1/n \quad (8')$$

in cui $3\psi_1$ è l'energia del sito K di mezzo cristallo, cioè $\Phi_{1/2}$, da cui:

$$\langle \Phi \rangle = \Phi_{1/2} - 2\psi_1/n \quad (9)$$

Dalla (9) si deduce facilmente che, per un cristallo infinito ($n \rightarrow \infty$), l'energia media di separazione per atomo coincide con l'energia di mezzo cristallo, $\Phi_{1/2}$, il che conferma la rappresentatività del sito K per un cristallo infinito. D'altra parte, sempre dalla (9), per un cristallo finito, sarà:

$$\Phi_{1/2} - \langle \Phi \rangle = \psi_1/2n > 0 \quad (9')$$

La (9') rappresenta la vera pietra miliare nella teoria atomistica della crescita cristallina. Infatti da essa si deduce che un sito medio su un cristallo finito è meno legato di un sito medio su un cristallo infinito. Ciò significa che, se p_∞ è la pressione di vapore in equilibrio con un cristallo infinito, un cristallo finito potrà essere in equilibrio solo ad una pressione di vapore $p_{eq} > p_\infty$ (a p_∞ infatti esso evaporerrebbe essendo $\Phi < \Phi_{1/2}$).

È stato dimostrato da Stranski e Kaischew (1935 b) che la relazione che lega le energie medie di legame alle pressioni di equilibrio è:

$$\Phi_{1/2} - \langle \Phi \rangle = kT \ln (p_{eq}/p_\infty) \quad (10)$$

La (10) non è nient'altro che la relazione di Thomson-Gibbs applicata ad un cristallo di dimensioni finite. Tale relazione è fondamentale, in quanto ci permette di affermare che:

- se un vapore è saturo rispetto ad un cristallo infinito esso sarà sottosaturo rispetto ad un cristallo finito (quindi quest'ultimo tenderà ad evaporare);
- definendo con $\Delta\mu$ la differenza di potenziale chimico tra un atomo nel vapore ed un atomo nel cristallo in un sito di equilibrio, e con $\beta = p_{eq}/p_\infty$, la sovrassaturazione del vapore ($\beta \geq 1$), sarà:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \Phi_{1/2} - \langle \Phi \rangle = kT \ln (p_{eq}/p_\infty), \quad \text{ovvero} \\ \Delta\mu &= kT \ln \beta \Leftrightarrow \Phi_{1/2} - \langle \Phi \rangle = kT \ln \beta \end{aligned} \quad (11)$$

Mediante la seguente applicazione della (11) è possibile determinare la forma d'equilibrio di un cristallo finito: tale determinazione assume comunemente il nome: « metodo di Stranski-Kaischew ». Assumiamo per semplicità il modello di un cristallo di Kossel bidimensionale e consideriamo solo le interazioni tra primi e tra secondi vicini; sarà quindi: $\Phi_{1/2} = 2\psi_1 + 2\psi_2$. In questo caso la forma quadrata sarà l'unica stabile, alla condizione che nessun atomo di vertice possa abbandonare il cristallo. Affinchè tale stabilità si realizzi bisogna che l'energia di separazione di un atomo di vertice, Φ_V , sia non inferiore al lavoro medio di separazione $\langle \Phi \rangle$ che, all'equilibrio, deve essere uguale per tutti gli spigoli del cristallo bidimensionale: deve essere cioè:

$$\Phi_V \geq \langle \Phi \rangle \quad (12)$$

Ora, essendo:

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle &= \Phi_{1/2} - kT \ln \beta = 2 \psi_1 + 2 \psi_2 - kT \ln \beta, \quad e \\ \Phi_V &= 2 \psi_1 + \psi_2, \quad \text{per la (12) dovrà essere:} \\ &2 \psi_1 + \psi_2 \geq 2 \psi_1 + 2 \psi_2 - kT \ln \beta. \quad \text{Ciò significa che:} \\ \psi_2/kT < \ln \beta \quad \text{ovvero} \quad \beta_{er} \geq \exp(\psi_2/kT). \end{aligned} \quad (13)$$

La (13) fornisce quindi il valore critico (β_{er}) che deve assumere β affinché l'unica forma presente all'equilibrio sia il quadrato. Ciò non avverrà all'equilibrio per un cristallo infinito ($\beta = 1$) ma in presenza di un vapore sovrassaturo e il valore critico della sovrassaturazione (β_{er}) dipenderà, secondo la (13), dall'energia di interazione tra i secondi vicini.

Conseguentemente, per valori di $\beta < \beta_{er}$ l'atomo in V non è più stabile; esso evaporerà così come tutti gli altri atomi appartenenti ai filari di direzione equivalenti $\langle 11 \rangle$. Si verrà quindi a stabilire, a seconda del valore di β , una nuova forma di equilibrio; le lunghezze dei suoi lati saranno regolate dalla condizione che, sempre all'equilibrio, l'energia media di separazione $\langle \Phi \rangle$, per uno spigolo di direzione qualsiasi, deve essere sempre la stessa. Ciò significa, nel nostro caso, $\langle \Phi \rangle_{10.} = \langle \Phi \rangle_{11.}$. Ora, indicando con $n_{10.}$ il numero di atomi presente sul filare [10.], e con $n_{11.}$ quello relativo al filare [11.], si avrà:

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle_{10.} &= (1/n_{10.}) \{ (n_{10.} - 1) (2 \psi_1 + 2 \psi_2) + (\psi_1 + 2 \psi_2) \} = \\ &= (2 \psi_1 + 2 \psi_2) - (\psi_1/n_{10.}) \end{aligned} \quad (14 a)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle_{11.} &= (1/n_{11.}) \{ (n_{11.} - 1) (2 \psi_1 + 2 \psi_2) + (2 \psi_1 + \psi_2) \} = \\ &= (2 \psi_1 + 2 \psi_2) - (\psi_2/n_{11.}) \end{aligned} \quad (14 b)$$

Quindi la condizione $\langle \Phi \rangle_{10.} = \langle \Phi \rangle_{11.}$ implica che sia $(\psi_1/n_{10.}) = (\psi_2/n_{11.})$, cioè che sia:

$$(n_{10.}/n_{11.}) = (\psi_1/\psi_2). \quad (14 c)$$

La (14 c) dice che, essendo sempre $\psi_1 > \psi_2$, il numero di atomi sullo spigolo [10.] sarà sempre superiore al numero di atomi presenti sullo spigolo [11.] e il loro rapporto sarà uguale al rapporto tra le energie di interazione tra primi e secondi vicini.

Evidentemente la dimensione assoluta della forma di equilibrio, i valori cioè di $n_{10.}$ e di $n_{11.}$ nella (14 c), non è definibile mediante questa sola relazione, ma mediante un'altra relazione che tenga conto del valore di sovrassaturazione a cui si opera. Infatti, applicando la (11) nel caso del cristallo bidimensionale, per lo spigolo [10.], si ottiene, con l'aiuto della (14 a):

$$\begin{aligned} kT \ln \beta &= \Phi_{1/2} - \langle \Phi \rangle_{10.} = 2 \psi_1 + 2 \psi_2 - \langle \Phi \rangle_{10.} = (\psi_1/n_{10.}), \quad \text{da cui} \\ n_{10.} &= (\psi_1/kT) (\ln \beta)^{-1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Mediante la (14 c) e la (15) è quindi possibile, noti i valori di β a cui si opera, e quello del rapporto (ψ_1/ψ_2) , conoscere « completamente » la forma di equilibrio

e le dimensioni assolute del cristallo ad essa associato. L'esempio finora utilizzato, anche se idealizzato a livello di modello, non perde di generalità se si considerano cristalli realmente esistenti e interazioni atomiche anche a lunga distanza. Si possono quindi trarre da questo paragrafo alcune conclusioni fondamentali:

- 1°) per cristalli di piccole dimensioni il numero delle forme cristallografiche presenti sulla forma d'equilibrio dipende dalla sovrassaturazione β ; in riferimento alla (13) tale numero diminuirà con l'aumentare del valore di β ;
- 2°) le dimensioni assolute della forma di equilibrio dipendono anch'esse dal valore di β ; esse saranno tanto più piccole quanto più alta è la sovrassaturazione;
- 3°) i rapporti tra le aree delle differenti forme cristallografiche che possono apparire sulla forma d'equilibrio dipendono, come dimostrato dalla (14 c), dai rapporti tra le energie di interazione tra primi, secondi, ecc... vicini.

Si possono a questo punto sottolineare i legami esistenti tra la formula di Gibbs-Wulff (2) e quella di Stranski-Kaischew (10). Se consideriamo un cubo di Kossel di dimensioni finite (spigolo composto di n atomi di equidistanza a_0), limitandoci ai soli primi vicini, l'energia libera di superficie per la faccia (100) sarà: $\gamma_{100} = \psi_1 / (2 a_0^2)$; il lavoro medio di separazione per una tale faccia è inoltre:

$$\langle \Phi \rangle_{100} = (1/n^2) \{ (n-1) \cdot 3 \psi_1 + 2 (n-1) \cdot 2 \psi_1 + \psi \} = 3 \psi_1 - (2 \psi_1/n)$$

mentre in questo caso si ha che $\Phi_{1/2} = 3 \psi_1$. Di qui, applicando la (10), si ottiene:

$$\Delta\mu = kT \ln \beta = \Phi_{1/2} - \langle \Phi \rangle_{100} = (2 \psi_1/n). \quad (16)$$

La (16) può essere espressa mediante le grandezze γ_{100} e h_{100} ; infatti, ricordando che il volume v_a che un atomo occupa nel cristallo è $v_a = a_0^3$ e che la distanza della faccia (100) dal centro del cubo è $h_{100} = na_0/2$, sarà:

$$2 \psi_1/n = (\psi_1/2 a_0^2) 2 \cdot 2 a_0^2/n = (\psi_1/2 a_0^2) (na_0/2)^{-1} \cdot 2 a_0^3$$

ovvero, sostituendo nella (16):

$$\Delta\mu = 2 \gamma_{100} v_a/h_{100}, \quad \text{da cui:} \quad (\gamma_{100}/h_{100}) = \Delta\mu/2 v_a \quad (17)$$

La (17) è valida per qualunque faccia (hkl); sostituita nella (2) essa permette di scrivere la relazione di Gibbs-Wulff, per cristalli finiti, utilizzando la formula (10) di Stranski-Kaischew:

$$\gamma_1/h_1 = \gamma_2/h_2 = \dots = \gamma_i/h_i = \lambda = \Delta\mu/2 v_a. \quad (18)$$

Le relazioni (10) e (18) permettono di ottenere tutte le informazioni necessarie e sufficienti per la previsione della forma d'equilibrio di un cristallo di dimensioni finite, tanto partendo da grandezze macroscopiche (γ_i , $\Delta\mu$), quanto da grandezze che hanno significato statistico ($\Phi_{1/2}$, $\langle \Phi \rangle$). Sarà invece interessante, dal punto di vista sperimentale, considerare il problema inverso: ottenere cioè sperimentalmente la forma di equilibrio di un cristallo a struttura nota, per valori determinati di $\Delta\mu$ e di T . Di qui, mediante la (18) sarà possibile ottenere le γ_i . Dalle γ_i otte-

nute per via sperimentale, è possibile avere utili informazioni, difficilmente reperibili altrimenti, sulle $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ e conseguentemente sui valori delle costanti che determinano abitualmente i potenziali di interazione empirici utilizzati nella cristallografia. Basti citare a questo scopo i risultati ottenuti per cristallizzazione da vapore da Stranski e Honigmann (1950) sull'urotropina, da Sundqvist (1964) su Au, Ag, Cu, Ni, Fe(α) e Fe(σ), da Drechsler e Müller (1968) su W in microscopia da emissione di campo ionico, e da Kern e Bienfait (1964) su NaCl e NH₄Cl in soluzione acquosa.

1.3. *Approccio strutturale alla forma di equilibrio: metodo di Hartman e Perdok*

Uno strumento di analisi che, partendo dalla struttura cristallina, permettesse di rispondere al quesito: « Quali facce possono far parte della forma d'equilibrio? » venne elaborato nel 1955 da Hartman e Perdok. Nella seconda parte di questo lavoro verrà presentata una rassegna critica sulla validità e sui limiti della teoria di Hartman e Perdok (H.P.) applicata ormai da più di vent'anni alle forme di crescita dei cristalli. In questa prima parte richiameremo solo i punti fondamentali della teoria e metteremo in luce le sue potenzialità nel prevedere tanto la forma di equilibrio quanto quella di crescita. A questo scopo si riassumeranno brevemente i due concetti chiave su cui è fondata la teoria H.P.: le catene periodiche di legami (P.B.C.) e il carattere delle facce cristalline rispetto ai modi di crescita rispettivi.

1.3.1. *Concetto di P.B.C.*

Una struttura cristallina, secondo H.P., è scomponibile in diverse catene formate con i legami che nascono al momento della cristallizzazione. È importante sottolineare che non sono quindi da prendersi in considerazione, per l'individuazione di tali catene, i legami che sono già esistenti nella fase madre. Se tali legami P.B.C. sono forti (prima sfera di coordinazione) e se la catena ha momento elettrico di dipolo nullo in direzione normale a quella lungo cui essa si sviluppa, mantenendo la stechiometria del cristallo, allora una catena così strutturata è una P.B.C.

1.3.2. *Carattere di crescita di una faccia*

Consideriamo una faccia (hkl) e il valore di d_{hkl} associato e compatibile con le regole di estinzione sistematica imposte dal gruppo spaziale a cui appartiene il cristallo. Secondo H.P. si possono presentare tre alternative relativamente allo strato di spessore d_{hkl} :

- in esso possono essere identificate due o più PBC (eventualmente anche poste in relazione dagli elementi di simmetria del cristallo) purchè non parallele tra loro. In questo caso lo strato sarà percorso in almeno due direzioni contenute in esso da catene ininterrotte di legami forti formati al momento della cristallizzazione. Una qualunque unità di crescita che arrivi su tale strato avrà conseguentemente la possibilità di legarsi stabilmente nello strato stesso con legami in due direzioni contenute nel piano hkl . Se su una faccia (hkl) esiste ad un certo istante uno strato di spessore d_{hkl} incompleto, esso tenderà quindi ad espan-

dersi lateralmente fino al suo completo riempimento prima che su di esso incominci a generarsi un altro strato di spessore identico; una tale faccia tenderà quindi a restare atomicamente piana: essa prende il nome di faccia *F* (flat) (fig. 4 *b*);

- nello strato si può identificare una sola PBC. In tale caso un'unità di crescita, arrivando su una faccia (*hkl*) si legherà al cristallo con legami forti lungo una sola direzione (quella della PBC stessa); la faccia (*hkl*) crescerà quindi secondo filari e in una sola direzione. Il suo profilo non sarà più piano ma a gradinate; essa prende il nome di faccia *S* (stepped) (fig. 4 *b*);
- nello strato non è identificabile nessuna PBC. Un'unità di crescita, arrivando sulla faccia, non tende quindi a formare legami privilegiati in nessuna direzione; essa può incorporarsi nel cristallo in un sito qualsiasi della superficie (*hkl*). Anche il profilo di tale faccia non tenderà a rimanere costante, ma, al contrario, essa sarà atomicamente rugoso: tale tipo di faccia prende il nome di faccia *K* (kinked) (fig. 4 *b*).

Il criterio di H.P. nella classificazione delle facce di un cristallo trova una corrispondenza puntuale nel metodo di Stranski-Kaischew per la determinazione delle energie di spigolo q_{uvw} a cui si è accennato nel paragrafo 1.1. In effetti, se in uno strato d_{hkl} di una faccia (*hkl*) esistono almeno due catene PBC non parallele tra loro qualunque spigolo [*uvw*] di questo strato sarà attraversato da almeno una catena PBC. Ciò significa che la corrispondente q_{uvw} sarà positiva, in quanto per dividere uno strato d_{hkl} lungo la direzione [*uvw*] è necessario compiere lavoro, come conseguenza della (3) considerata per definire l'energia libera di spigolo. Quindi per una faccia *F* dovrà valere la condizione: ${}^F q_{uvw} > 0$, per qualunque valore di *u*, *v*, *w*.

Un ragionamento simile si applica per le facce *S* e *K*. Si ottengono così le condizioni relative alle energie di spigolo:

${}^S q_{uvw} \leq 0$ per una sola direzione *uvw* che coincide con quella dell'unica PBC presente in una faccia *S* dello strato d_{hkl} ,

${}^K q_{uvw} \leq 0$ per due o più direzioni qualsiasi nello strato d_{hkl} .

Riassumendo le condizioni trovate per i differenti tipi di facce in relazione al loro modo di crescita, possono essere fatte le associazioni seguenti, riportate nel seguente schema proposto da Kern (1968):

Facce	Modo di crescita	Condizione instabilità	Numero PBC in d_{hkl}
		$q \leq 0$	
F	a strati (2D)	n.° direzioni <i>uvw</i> = 0	≥ 2
S	a gradini (1D)	n.° direzioni <i>uvw</i> = 1	1
K	incorp. dir. (0D)	n.° direzioni <i>uvw</i> ≥ 2	0

1.3.3. Carattere delle facce e loro appartenenza alla forma d'equilibrio

Si è già visto al paragrafo 1.1. che una forma cristallografica può comparire sulla forma d'equilibrio con probabilità tanto più alta quanto più basso è il valore

dell'energia specifica di superficie ad essa associata: su questa base è evidente che saranno le facce F quelle che potranno comparire con maggiore frequenza nelle forme d'equilibrio, in quanto ad esse sono associati i valori più bassi di γ . Si pone invece il problema se le facce di tipo S e K possano o meno entrare a far parte della forma d'equilibrio, dati i valori generalmente più elevati di γ ad esse associati. A questo proposito Hartman (1958) propose un metodo rapido per discriminare sull'appartenenza di una faccia S o K alla forma di equilibrio. Supponiamo che le facce (100) e (010) di un cristallo triclino siano facce F e che la (110), compresa tra esse, sia una faccia S (HARTMAN, 1955), come risulta dalla fig. 5. In questo caso

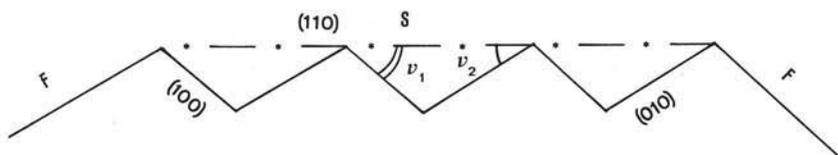


Fig. 5. — Profilo di una faccia di tipo S compresa tra due facce di tipo F di un cristallo triclino (da HARTMAN, 1958).

l'energia libera di superficie associata all'area di maglia A_{110} è esprimibile mediante le energie libere relative alle maglie di (100) e (010) e mediante un opportuno termine di correzione:

$$A_{110} \gamma_{110} = A_{100} \gamma_{100} + A_{010} \gamma_{010} + A_{110} \Delta\gamma_{110} \quad (19)$$

Ora, ricordando che dalla fig. 5 si ottiene:

$$\begin{aligned} A_{100} &= A_{110} \sin \nu_2 / \sin (\nu_1 + \nu_2) \\ A_{010} &= A_{110} \sin \nu_1 / \sin (\nu_1 + \nu_2) \end{aligned}$$

la (19) si può scrivere:

$$\gamma_{110} = \gamma_{100} \sin \nu_2 / \sin (\nu_1 + \nu_2) + \gamma_{010} \sin \nu_1 / \sin (\nu_1 + \nu_2) + \Delta\gamma_{110} \quad (19')$$

Tale relazione può essere rappresentata geometricamente in maniera facilmente intuibile; in fig. 6 è individuato il caso limite in cui la faccia (110) non appartiene alla forma d'equilibrio, ma è tangente ad essa nel senso di Wulff. Tale condizione si esprime imponendo che la distanza OC , rappresentante la γ_{110} , rispetti la costruzione di fig. 6:

$$OC = \gamma_{100} \sin \nu_2 / \sin (\nu_1 + \nu_2) + \gamma_{010} \sin \nu_1 / \sin (\nu_1 + \nu_2) \quad (20)$$

Il confronto tra la (19') e la (20) stabilisce che $OC = \gamma_{110}$ se $\Delta\gamma_{110} = 0$; la faccia (110) apparterrà quindi alla forma d'equilibrio se il suo profilo intersecherà quelli delle (010) e (100) in fig. 6, cioè se si verifica l'alternativa:

$$\gamma_{110} < OC ; \quad \Delta\gamma_{110} < 0. \quad (21)$$

La (21) può essere verificata in questo caso dal calcolo delle energie di interazione tra le catene PBC parallele a $[001]$ (HARTMAN, 1958). Esempi di calcolo dei valori di $\Delta\gamma$ relativi ai cristalli ionici e non ionici mostrano, secondo Hartman (1958), che nei cristalli ionici le facce S non possono appartenere alla forma d'equilibrio, mentre, per cristalli non ionici, e a condizione che la (21) sia verificata, tali facce S vi potranno appartenere. Con lo stesso metodo viene dimostrato che tale proprietà è del tutto estranea alle facce K , eccettuato il caso di cristalli non ionici in cui una faccia K risulti all'intersezione di due o più facce di tipo S le quali, a loro volta, fanno già parte della forma d'equilibrio.

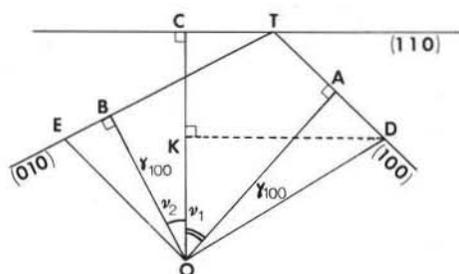


Fig. 6. — Applicazione del Teorema di Wulff alla faccia (110) della fig. 5.

Queste considerazioni risultano necessarie per la comprensione della morfologia di crescita in quanto, nell'abito finale di un cristallo, una faccia può esistere soltanto se essa è apparsa in fase di nucleazione, al momento cioè in cui si realizza l'equilibrio labile necessario alla formazione del germe cristallino critico. È questo quindi il legame tra equilibrio e crescita per cui esiste una dipendenza all'origine della forma di crescita da quella d'equilibrio. Chiaramente poi la probabilità che una faccia sopravviva durante la crescita sarà legata esclusivamente ai parametri cinetici e al carattere F , S o K della faccia stessa e di quelle ad essa contigue.

2. Forma d'equilibrio e adsorbimento

2.1. Influenza dell'adsorbimento sull'energia libera specifica di spigolo e di superficie

I valori delle energie libere specifiche di superficie (γ_i) e di spigolo (g_i), calcolati per un sistema cristallo-vapore vengono modificati, per una stessa struttura cristallina, quando essa si trova a crescere in una fase che abbia una composizione diversa rispetto al vapore puro o che presenti una struttura differente da quella di un gas. Può essere indicato come esempio il caso di un cristallo di NaCl immerso:

- nel suo vapore che contiene impurezze,
- in soluzione acquosa pura (le molecole di H_2O si comportano come un'impurezza rispetto al cristallo di NaCl),
- nel suo fuso puro (le interazioni delle molecole nel fuso non sono più trascurabili come lo erano nel caso del vapore).

In tutti questi casi si dovranno ricalcolare i valori delle γ_i e delle g_i per prevedere le modificazioni che possono intervenire nel carattere delle facce e quindi nel loro modo di crescita, oltre a quelle che ovviamente interverranno nella forma d'equilibrio del cristallo stesso.

2.1.1. Sistema cristallo-vapore in presenza di impurezze

Seguendo i metodi proposti da Stranski (1949, 1956) e da Honigmann (1958), si sceglie un modello bidimensionale di Kossel come descritto in fig. 7a. Lungo i filari di direzioni $\langle 10. \rangle$ e $\langle 11. \rangle$ si suppone vengano adsorbite delle impurezze le cui energie di interazione col reticolo sono rispettivamente ω_1 e ω_2 per i siti disponibili su $\langle 10. \rangle$ e su $\langle 11. \rangle$. Limitando il modello d'interazione ai primi e secondi vicini, l'energia di mezzo cristallo diventa in questo caso $\Phi_{1/2} = 2\psi_1 + 2\psi_2$. Se si vuole ora calcolare la condizione di stabilità per un atomo di vertice, come nel paragrafo 1.2., si dovrà eseguire il bilancio energetico della situazione rappresentata in fig. 7b. La rimozione dell'atomo in V dal reticolo comporta preventivamente la rimozione delle impurezze adsorbite A_1 e A_2 ; il lavoro richiesto per questa trasformazione è quindi: $2\psi_1 + \psi_2 + 2\omega_1$. Il distacco delle particelle A_1 , A_2 e dell'atomo in V è compensato dall'arrivo dell'impurezza A_3 che si adsorbe cedendo un'energia $-\omega_2$. L'energia di separazione dell'atomo in V sarà quindi:

$$\Phi_V = 2\psi_1 + \psi_2 + (2\omega_1 - \omega_2);$$

affinchè l'atomo in V possa appartenere al cristallo è necessario che $\Phi_V \geq \langle \Phi \rangle_{10.}$. All'equilibrio deve essere sempre valida la condizione:

$$\langle \Phi \rangle = \Phi_{1/2} - kT \ln \beta = 2\psi_1 + 2\psi_2 - kT \ln \beta;$$

dovrà quindi essere in caso di adsorbimento:

$$\Phi_V = 2\psi_1 + \psi_2 + (2\omega_1 - \omega_2) \geq 2\psi_1 + 2\psi_2 - kT \ln \beta,$$

da cui:

$$\beta_{cr}^{ads} \geq \exp \{ [\psi_2 - (2\omega_1 - \omega_2)] / kT \} \quad (22)$$

Ricordando che all'equilibrio cristallo-vapore, per la stabilità dell'atomo in V , valeva la condizione (13), avremo le seguenti possibilità:

$$\beta_{cr}^{ids} < \beta_{cr} \quad \text{se} \quad 2\omega_1 > \omega_2 \quad (23a)$$

$$\beta_{cr}^{ads} = \beta_{cr} \quad \text{se} \quad 2\omega_1 = \omega_2 \quad (23b)$$

$$\beta_{cr}^{ids} > \beta_{cr} \quad \text{se} \quad 2\omega_1 < \omega_2 \quad (23c)$$

Dalle (23 a, b, c) si deduce che, eccettuato il caso banale (23 b) per cui l'adsorbimento non altera la forma d'equilibrio, si avrà l'alternativa:

- se $2\omega_1 > \omega_2$ l'atomo in V sarà ancora stabile ad una sovrassaturazione inferiore a quella necessaria nel caso cristallo-vapore puro. Ciò implica che, mentre nel caso dell'adsorbimento, per $\beta = \beta_{cr}^{ads}$ la forma d'equilibrio sarà costituita solo da un quadrato $\langle 10. \rangle$, senza adsorbimento e per lo stesso valore della sovrassaturazione essa presenterà anche i filari $\langle 11. \rangle$;
- se $2\omega_1 < \omega_2$ si avrà una situazione opposta alla precedente: la forma d'equilibrio, in presenza di adsorbimento, presenterà, per lo stesso valore di β , tanto gli spigoli $\langle 10. \rangle$ quanto gli spigoli $\langle 11. \rangle$; invece quella ottenuta senza adsorbimento presenterà solo gli spigoli $\langle 10. \rangle$.

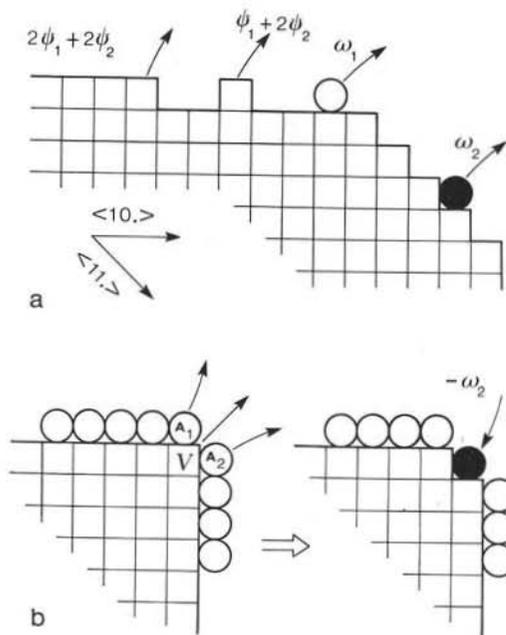


Fig. 7 a. — Siti di adsorbimento di impurezze sugli spigoli $\langle 10 \rangle$ e $\langle 11 \rangle$ di un cristallo di Kossel bidimensionale.

Fig. 7 b. — Modello per il calcolo del bilancio energetico che è associato all'instabilità dell'atomo in V.

Utilizzando il medesimo procedimento che si è seguito nel paragrafo 1.2. si possono ora calcolare i valori medi dell'energia di separazione per atomo, relativamente ai filari $\langle 10 \rangle$ e $\langle 11 \rangle$ rispettivamente mediante lo schema di fig 8 a e 8 b, avendo preso in considerazione i primi e i secondi vicini. Si otterrà così, in presenza di adsorbimento:

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle_{10}^{ads} &= (\Phi_{1/2} - \psi_1/n_{10}) + 2(\omega_2 - \omega_1)/n_{10} \\ \langle \Phi \rangle_{11}^{ads} &= (\Phi_{1/2} - \psi_2/n_{11}) + 2(\omega_1 - \omega_2)/n_{11} \end{aligned} \quad (24)$$

Confrontando ora le (24) con le (14) e imponendo la condizione di equilibrio ($\langle \Phi \rangle_{10}^{ads} = \langle \Phi \rangle_{11}^{ads}$) si ottiene che la relazione (14') risulta sostanzialmente modificata dalle energie di adsorbimento; essa diventa infatti:

$$(n_{10}/n_{11})^{ads} = [2(\omega_2 - \omega_1) - \psi_1] / (2\omega_1 - \omega_2 - \psi_2) \quad (25)$$

Il confronto tra la (14') e la (25) permette una valutazione quantitativa del cambiamento della forma d'equilibrio, per un cristallo bidimensionale, in presenza di adsorbimento sui suoi spigoli. Come si vede infatti dalla fig. 9, si possono calcolare i campi di variazione della forma d'equilibrio in presenza di adsorbimento in funzione tanto del rapporto (ψ_1/ψ_2) quanto del rapporto (ω_1/ω_2) . La curva di fig. 9 rappresenta la condizione per cui la forma d'equilibrio in presenza di adsorbimento è omotetica rispetto a quella che si ottiene senza adsorbimento, mentre per la coppia di valori $(\psi_1/\psi_2)_P$ e $(\omega_1/\omega_2)_P$ lo spigolo $\langle 10 \rangle$ sarà prevalente. Si verificherà invece la situazione opposta per il punto P' , caratterizzato dai valori $(\psi_1/\psi_2)_{P'}$ e $(\omega_1/\omega_2)_{P'}$, per cui dominerà lo spigolo $\langle 11 \rangle$.

Abbiamo così esaminato come l'adsorbimento possa modificare la forma d'equilibrio per un cristallo bidimensionale; tale situazione si verifica regolarmente per i nuclei di crescita bidimensionali, presenti sulle facce F di un cristallo, quando essi sono vicini alla loro dimensione critica. Le medesime considerazioni possono naturalmente essere estese ad un cristallo tridimensionale di dimensioni finite (BLIZNAKOV, 1958).

Quanto si è detto sui cambiamenti che intervengono nelle $\langle \Phi \rangle_{10}$ e $\langle \Phi \rangle_{11}$, può essere trasferito al calcolo delle energie libere di spigolo in presenza di adsor-

bimento; dallo schema di fig. 10 e per uno spigolo di lunghezza infinita, si ottiene:

$$\begin{aligned} q_{<10.>}^{ads} &= (\psi_1 + 2\psi_2 - 2\omega_1) / 2 a_0 = q_{<10.>} - (\omega_1/a_0) \\ q_{<11.>}^{ads} &= (2\psi_1 + 2\psi_2 - \omega_2) / 2 a_0 \sqrt{2} = q_{<11.>} - (\omega_2/a_0 \sqrt{2}) \end{aligned} \quad (26)$$

Le (26) mostrano come, anche per un modello cristallino semplice, le q^{ads} si differenziano dalle q ottenute in ambiente puro. Una trattazione più generale del problema (KERN, 1968) permette di ottenere la variazione nella q_{uvw} in funzione delle energie di adsorbimento dei differenti tipi di siti disponibili su uno spigolo $[uvw]$. Scegliendo come tipi di siti quelli indicati con A e B in fig. 4 e con $\langle\omega\rangle_A$ e $\langle\omega\rangle_B$ i valori medi delle loro rispettive energie di adsorbimento, l'energia specifica dello spigolo $[uvw]$ diventa:

$$q_{uvw}^{ads} = q_{uvw} + 2 (\langle\omega\rangle_A - \langle\omega\rangle_B) \quad (27)$$

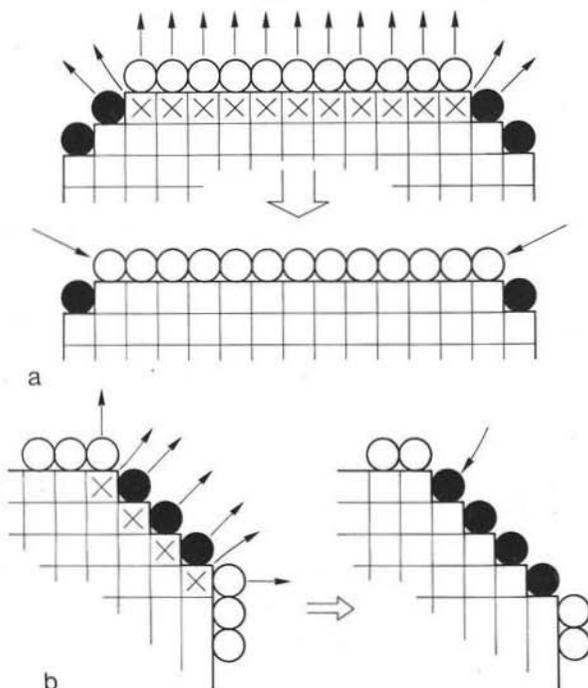


Fig. 8 a. — Modello per il calcolo di $\langle\Phi\rangle$ per lo spigolo $\langle 10.\rangle$ in presenza di impurezze adsorbite sui suoi siti.

Fig. 8 b. — Modello per il calcolo di $\langle\Phi\rangle$ per lo spigolo $\langle 11.\rangle$ in presenza di impurezze adsorbite sui suoi siti.

come dimostrato da STRANSKI (1956), LACMANN e STRANSKI (1958).

L'adsorbimento di impurezze dalla fase ambiente, se da un lato può portare, come si è visto poc'anzi, al cambiamento di carattere di una faccia cristallina, sicuramente agisce sulla sua energia specifica di superficie, sulla base di pure considerazioni termodinamiche. All'equilibrio termodinamico il teorema di Gibbs (1892),

La (27) indica chiaramente che, a seconda del segno della parentesi, la q_{uvw}^{ads} può essere inferiore o superiore alla q_{uvw} . Ciò significa che uno spigolo stabile in ambiente puro può diventare instabile in presenza di adsorbimento e viceversa. Le ripercussioni di queste variazioni sul carattere di una faccia sono di importanza primaria nel processo di crescita: infatti basta che su una faccia F anche una sola direzione $[uvw]$ si destabilizzi a causa dell'adsorbimento, affinché si verifichi, secondo lo schema di pag. 686, la transizione della faccia al carattere S . Risulta quindi che per una faccia K o una faccia S può succedere la transizione inversa. Risulta quindi proponibile lo schema: $F \rightleftharpoons S$, $F \rightleftharpoons K$, $S \rightleftharpoons K$,

che discende direttamente dal secondo principio, indica che un adsorbimento su una superficie causa una diminuzione della sua energia specifica. Tale diminuzione, espressa in termini differenziali, è:

$$d\gamma_i = -n_s \vartheta_i kT (dc_j/c_j) \quad (28)$$

dove n_s è il numero totale di siti accessibili sulla superficie, ϑ è il tasso di ricopri-mento in particelle adsorbite rispetto ad n_s , c_j è la concentrazione in impurezze della fase ambiente e l'indice i è relativo alla superficie della faccia i -esima del cristallo. Per tale faccia varrà quindi la relazione seguente:

$$\gamma_i - \gamma_i^{ads} = \Delta\gamma_i = n_s \vartheta_i kT \ln (1 + c_j) \quad (29)$$

2.2. Modificazione della forma d'equilibrio dovuta all'adsorbimento

Come conseguenza immediata della (29) il teorema di Wulff risulta modificato, in quanto alle γ_i della (18) si sostituiranno le γ_i^{ads} , secondo la seguente relazione:

$$(\gamma_i - \Delta\gamma_i) / h_i = \Delta\mu / 2 v_a. \quad (30)$$

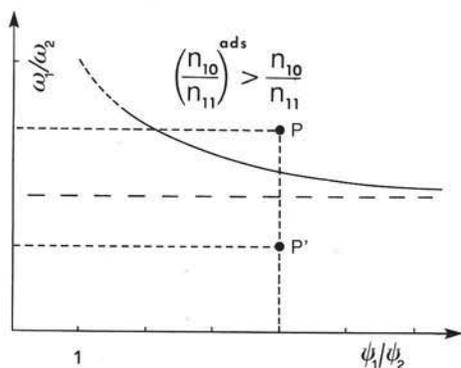


Fig. 9. — Campo di variazione della forma d'equilibrio di un cristallo bidimensionale di Kossel, in presenza di impurezze.

È sufficiente quindi che le $\Delta\gamma_i$ non siano proporzionali alle rispettive γ_i affinché le facce del cristallo aumentino o diminuiscano le loro dimensioni in modo non omotetico.

In questo modo delle nuove facce potranno apparire sulla forma d'equilibrio, mentre altre, conseguentemente, potranno uscirne. Tutto ciò è fondamentale per stabilire un confronto tra la cristallizzazione naturale e quella di laboratorio; mentre in quest'ultimo caso i parametri della cristallizzazione possono essere mantenuti sotto un controllo relativo,

ivi compreso il grado di purezza dei reagenti, in natura la complessità del chimismo delle fasi madri pone i germi cristallini in condizione di vedere abbassate le tensioni superficiali delle loro facce già durante l'intero periodo della nucleazione. È normale infatti ritrovare in natura cristalli con una morfologia molto più ricca di quelli della stessa specie ottenuti in laboratorio; il fenomeno può essere giustificato da almeno due cause indipendenti:

- la stabilizzazione di facce S o K dovuta all'azione delle impurezze le quali, anche se non incorporate nel reticolo, arricchiscono la forma d'equilibrio, come si è visto;
- i tempi di cristallizzazione naturali, caratterizzati da lunghe permanenze del sistema vicino all'equilibrio (non ottenibili generalmente in laboratorio), per cui l'abito finale dei cristalli naturali è quello di cristalli cresciuti a valori di β molto bassi e tali da non permettere una grande differenziazione tra le velocità di crescita delle singole facce.

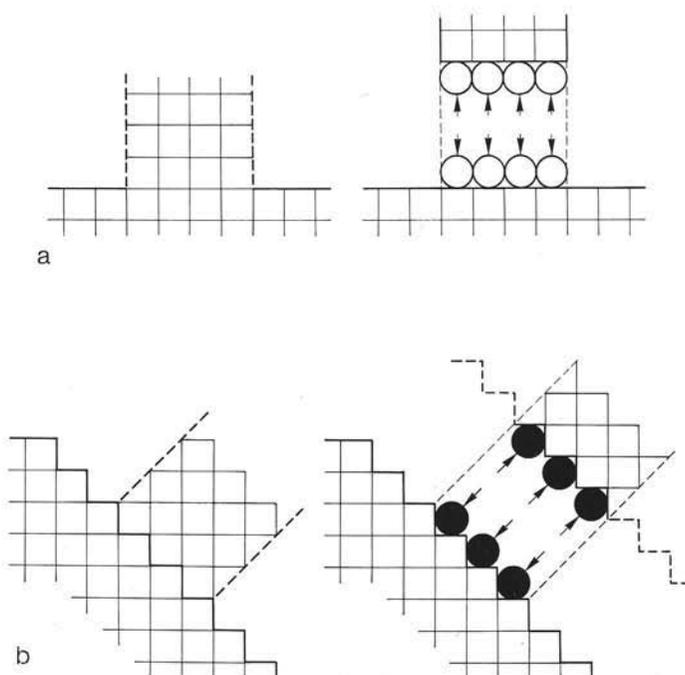


Fig. 10. — Modello per il calcolo delle energie di spigolo ($\rho_{<10.>}$ e $\rho_{<11.>}$) in presenza di adsorbimento.

3. Forma di crescita

Nel paragrafo seguente si vedrà come si possa ottenere sperimentalmente una forma di equilibrio. Per quanto riguarda l'ottenimento di una forma di crescita, esso non presenta ovviamente alcuna difficoltà, nè in natura nè in laboratorio; ciò che è più problematico è la previsione, a partire dai soli dati strutturali riguardante le facce che definiscono l'abito cristallino, una volta terminato il processo di crescita.

Sappiamo già dal paragrafo 1.3.2. che:

- le facce F sono le sole a poter crescere in maniera riproducibile; il loro profilo è piano sino al livello di scala molecolare (d_{hkl}) ed esse presentano solitamente dei gradini di crescita dovuti o a nucleazione bidimensionale (cristalli perfetti) o a crescita per spirale (cristalli imperfetti) (fig. 4 *b*);
- le facce S, K non crescono in maniera riproducibile; esse non restano necessariamente piane, non presentando strati di crescita dovuti ai processi sopraddetti (fig. 4 *b*).

A partire da questo punto il problema si pone in termini cinetici: le facce i che appariranno su una forma di crescita sono quelle che presentano le velocità normali

di avanzamento R_i più deboli. La velocità di crescita R di una faccia dipende dai meccanismi specifici con cui essa avanza; teoricamente si tratterebbe di prevedere e calcolare i diversi processi successivi che una particella subisce prima di appartenere definitivamente al cristallo. L'esperienza mostra che qualunque siano tali processi tra loro differenti, nella crescita da vapore (BURTON et al., 1951), da fuso (TILLER, 1963; KERN e SIMON, 1966) o da soluzione (BENNEMA, 1965), si ha sempre la relazione:

$${}^F R = {}^F m (\beta - 1)^r \quad (1 \leq r \leq 2) \quad (31)$$

$${}^S, {}^K R = {}^S, {}^K m (\beta - 1)$$

dove ${}^F m \ll {}^S, {}^K m$.

Dalle (31) si deduce che durante lo stato stazionario della crescita si avrà una eliminazione delle facce S e K e che solo le facce F , anche se non tutte natural-

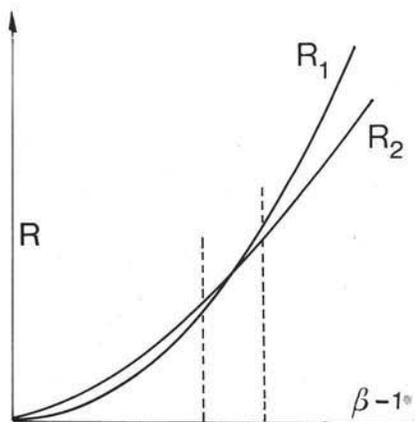


Fig. 11. — Predominanza e coesistenza di forme appartenenti a facce F che crescono con diverse leggi, dovute a coefficienti diversi, in funzione della sovrassaturazione $\sigma = \beta - 1$.

mente, sopravviveranno tra tutte quelle che erano presenti all'equilibrio instabile della nucleazione. Sempre dalla (31) si nota una non dipendenza delle velocità di crescita dai valori delle γ_i , che non sono contenute implicitamente nelle ${}^F, {}^S, {}^K m$. Quindi lo sviluppo relativo delle facce di un cristallo non dipenderà da quello che esse assunsero al momento della nucleazione e che è calcolabile mediante la relazione di Wulff (18). Esso dipenderà invece da β . Esaminando il caso di due forme, costituite da facce F , ognuna delle quali caratterizzata, durante la crescita, da un coefficiente ${}^F m_i$, e facendo l'ipotesi che esse siano le sole forme a caratterizzare la forma d'equilibrio,

possiamo rappresentare le loro velocità R_i in funzione dei valori crescenti di β (fig. 11). Risulta chiaro che alle deboli sovrassaturazioni sarà la forma di R_1 a dominare, mentre alle alte sarà la forma di R_2 ; alle sovrassaturazioni intermedie ci sarà invece una coesistenza tra le due forme.

4. Realizzazione sperimentale della forma d'equilibrio

La relazione di Wulff è valida all'equilibrio termodinamico, indipendentemente dalla dimensione del cristallo che si considera; la possibilità di osservare un cristallo nelle condizioni di equilibrio che verifichino la (18) è legata ovviamente alla possibilità di riprodurre sperimentalmente:

— o la condizione di equilibrio labile che si stabilisce durante la nucleazione del

cristallo caratterizzata da un massimo nella variazione dell'entalpia libera del cristallo,

- o la condizione di equilibrio stabile in cui un cristallo, una volta che la sua crescita è finita, viene a trovarsi rispetto alla fase ambiente diventata saturata.

Mentre il primo caso non presenta possibilità di osservazione sperimentale, in quanto è utopistico, al momento, compiere osservazioni *in situ* su edifici cristallini di taglia estremamente ridotta (da poche decine a qualche centinaio di Å) i quali tendono a disgregarsi o a crescere rapidamente a seconda delle fluttuazioni del sistema, nel secondo caso il problema presenta alcune difficoltà pratiche. Infatti la velocità con cui un cristallo può raggiungere, alla fine della sua crescita, la sua forma d'equilibrio, dipende dalle condizioni particolari del sistema, e in gran parte dalle

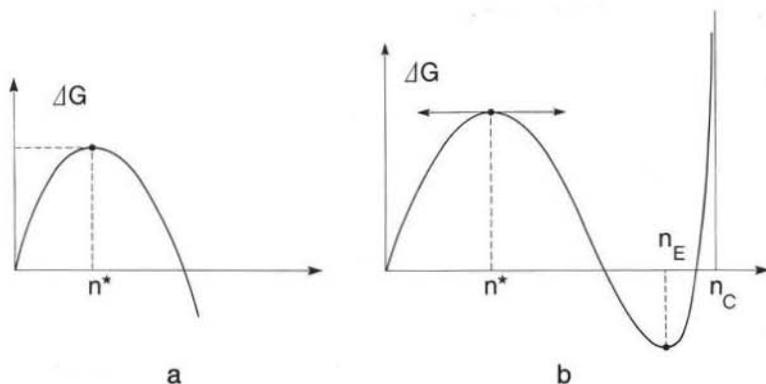


Fig. 12 a. — Espressione della variazione di Entalpia libera di un cristallo che si sviluppa in una fase di dimensioni infinite (n^* rappresenta il numero di atomi che costituiscono il germe critico caratterizzato da un equilibrio instabile).

Fig. 12 b. — La funzione ΔG (variazione di Entalpia libera) di un cristallo che cresce in una fase di dimensioni finite (n_E rappresenta il numero di atomi costituenti la forma d'equilibrio stabile del cristallo).

sue dimensioni. È noto infatti che i cristalli di piccole dimensioni raggiungono l'equilibrio più rapidamente dei cristalli di dimensioni maggiori (BIENFAIT e KERN, 1964) ed è facile dedurre che se si vogliono osservare forme di equilibrio su cristalli di dimensioni visibili (microscopia convenzionale) bisogna preventivare tempi di messa all'equilibrio eccezionalmente lunghi.

Il superamento di questa difficoltà prese corpo con le esperienze di Klija (1955) basate sulle condizioni proposte da Lemmlein (1954) affinché un cristallo possa assumere spontaneamente la sua forma d'equilibrio. L'ipotesi di partenza di Lemmlein consisteva nell'assegnare alle reazioni di superficie cristallo-ambiente il ruolo essenziale nella messa all'equilibrio. Affinchè tali reazioni siano rapide è necessario che ogni variazione di massa del cristallo si traduca in una variazione apprezzabile della concentrazione del mezzo ambiente; questo impone che:

- il sistema sia chiuso e il volume del cristallo sia confrontabile con quello della fase madre;

- la concentrazione della soluzione sia molto elevata (uso di composti molto solubili e temperature di cristallizzazione piuttosto elevate);
- che il sistema sia di dimensioni il più ridotte possibili.

Lo studio sperimentale di Klija che ne conseguì portò all'utilizzo di goccioline di soluzione dell'ordine di 10^{-1} — 10^{-2} mm di raggio, ottenute per evaporazione di una soluzione del composto in studio. I cristalli formati per evaporazione parziale delle gocce potevano raggiungere un volume all'incirca uguale alla metà delle gocce stesse, ma i risultati migliori si ottennero quando i cristalli occupavano circa un decimo del volume disponibile; l'isolamento del sistema venne ottenuto per immersione delle gocce in materiale plastico preventivamente scelto. Mediante questo metodo cristalli di forma dendritica (quindi ben lontani dall'equilibrio, in quanto tale forma è caratteristica delle alte sovrassaturazioni) raggiunsero la forma d'equilibrio nel giro di pochi giorni.

Bienfait e Kern (1964) diedero una struttura quantitativa a questo tipo di esperienze estremamente proficue ma qualitative e ne diedero una corretta interpretazione termodinamica. Le figure 12, dovute a questi autori, mettono a confronto le variazioni di entalpia libera di un cristallo quando questo nasce e cresce in un sistema limitato e chiuso o quando questo avviene in un sistema di dimensioni infinite.

Nel caso di fig. 12 *a* esiste una situazione di equilibrio soltanto: quello relativo alla nucleazione, ma esso è instabile e quindi non utile per l'osservazione. Nel caso di fig. 12 *b* esistono invece due punti di equilibrio: quello instabile di cui si è già detto e quello stabile, corrispondente ad un minimo nell'entalpia libera del cristallo. In corrispondenza di questo punto che rende il cristallo stabile ed osservabile, il cristallo stesso è costituito da n_E atomi, dove n_E è sempre minore di n_C (esprimendo n_C il numero totale di particelle del soluto presente nell'intera goccia). L'equilibrio nella goccia è mantenuto da una sovrassaturazione residua β_r che è tanto più grande quanto più grande è lo scarto tra n_C ed n_E . Nell'esperimento di Bienfait e Kern il raggiungimento della taglia d'equilibrio veniva ottenuto a P e T costanti; le variabili che subivano fluttuazioni attorno all'equilibrio erano la quantità di atomi costituenti il cristallo e le energie libere di superficie γ_i delle singole facce. Le misure vennero eseguite su KCl, NaCl, NH_4Cl e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ utilizzando l'acqua come solvente. Venne notata una proporzionalità tra il tempo di raggiungimento dell'equilibrio e il raggio delle gocce di soluzione (100 ore per una goccia del raggio di 1 mm, 10 ore per un raggio di 0,25 mm e un'ora per una goccia del raggio di 0,05 mm). Nel caso specifico di NaCl in soluzione acquosa le fluttuazioni della taglia del cristallo avevano un'ampiezza di circa 10 strati d_{hkl} al secondo per le facce di non equilibrio, in una goccia del raggio di 0,05 mm.

Le condizioni che favoriscono il raggiungimento rapido dell'equilibrio risultarono:

- piccole dimensioni del sistema (raggio < 5 mm) e bassa solubilità del composto (in contraddizione con le ipotesi di Lemlein-Klija);

- piccole dimensioni del cristallo, in assoluto e rispetto alle dimensioni del sistema;
- bassi valori delle energie interfacciali γ_i .

BIBLIOGRAFIA

- AQUILANO D., RUBBO M. (1977) - *Meccanismi di crescita dei cristalli ideali e reali*. Atti della Scuola A.I.C. sui « Cristalli Reali », Lido di Jesolo (VE), 26-9/1-10-1977.
- BENNEMA P. (1965) - Tesi, Groeningen.
- BIENFAIT M., KERN R. (1964) - *Etablissement de la forme d'équilibre d'un cristal (Méthode de Lemlein et Klija)*. Bull. Soc. franç. Minéral. Cristall., LXXXVII, 604-613.
- BLIZNAKOV G. (1958) - *Die Kristalltracht und die Adsorption fremder Beimischungen*. Fortschr. Min., 36, 2, 149-191.
- BURTON W. K., CABRERA N., FRANK F. C. (1951) - *The growth of crystals and the equilibrium structures of their surfaces*. Phil. Trans. Roy. Soc., London, 342, ser. A, 299-358.
- CURIE P. (1885) - *Sur la formation des cristaux et sur leur constantes capillaires de leur différentes faces*. Bull. Soc. Minér. de France, VIII, 145-150.
- DRECHSLER M., MÜLLER A. (1968) - *Zur Gleichgewichtsform reiner Metalleinkristalle*. Journ. of Crystal Growth, 3/4, 518-522.
- GIBBS J. W. (1892) - *Thermodynam. Studien* (Leipzig).
- GIBBS J. W. (1878) - *On the equilibrium of heterogeneous substances*, in « The scientific papers of J. Willard Gibbs », 1. Thermodynamics, Longmans, Green & Co., London (1906).
- HARTMAN P. (1955) - *On the relation between structure and morphology of crystals. II*. Acta Cryst., 8, 521-524.
- HARTMAN P. (1958) - *The equilibrium form of crystals*. Acta Cryst., 11, 459-464.
- HERRING C. (1952) - *The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problems*, in « Structure and properties of solid surfaces », R. Gomer and C. S. Smith (Chicago Press, 1952).
- HONIGMANN B. (1958) - *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*. Steinkopff, Darmstadt (1958).
- KERN R. (1968) - *Croissance cristalline et adsorption*. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 91, 247-266.
- KERN R., SIMON B. (1967) - *Mécanismes de croissance et qualité cristalline des composés du type diamant et des cristaux des groupes III-V et II-VI*. Acta Met., 15, 911-920.
- KLIJA M. O. (1955) - *Production of an equilibrium drop-crystal system*. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 100, ser. 2, 259-262.
- KOSSEL W. (1927) - *Zur Theorie des Kristallwachstums*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-physik. Klasse, 135-143.
- LACMANN R., STRANSKI I. N. (1958) - *The effect of adsorption of impurities on the equilibrium and growth forms of crystals*. In « The growth and perfection of crystals », 427-439, Doremus, New York.
- V. LAUE M. (1943) - *Der Wulff'sche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen*. Z. Krist., 105, 124-133.
- LEMMLEIN G. G. (1954) - *The conditions for production of crystals of equilibrium shape*. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 98, 6, 973-974.
- STRANSKI I. N. (1949) - *Forms of equilibrium of crystals*. Discuss. Faraday Soc., 5, 13-21.
- STRANSKI I. N. (1956) - *Propriétés des surfaces de cristaux. Faciès cristallin à l'état pur et en présence de substances étrangères*. Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr., 79, 359-382.

- STRANSKI I. N., HONIGMANN B. (1950) - *Die spontane Einstellung von Gleichgewichtsformen an Hexamethylentetraminkristallen*. Z. physik. Chem. (A), 194, 180-198.
- STRANSKI I. N., KAISCHEW R. (1935 a) - *Gleichgewichtsform und Wachstumsform der Kristalle*. Ann. Physik., 5, XXXIII, 330-338.
- STRANSKI I. N., KAISCHEW R. (1935 b) - *Kristallwachstum und Kristallkeimbildung*. Physik. Z., 36, 393-403.
- SUNDOVIST B. E. (1964) - *Equilibrium forms of metals*. Acta Met., 12, 67-75.
- TILLER W. A. (1963) - *Principles of solidification*, in « The art and science of growing crystals ». Gilman J. J., New York, Wiley and Sons, 276-312.
- WULF G. (1901) - *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen*. Z. Krist., 34, 449-530.