

UGO PANICHI

SULL' ARMONICITÀ RETICOLARE

Riferendomi a due recenti lavori, ⁽¹⁾ nel primo dei quali torno al concetto di facce e forme armoniche espresso molti anni fa ⁽²⁾, e mostro, in applicazione al principio dei tre vettori ⁽³⁾, che una stella di $3 + 6 + 4$ assi armonici distribuiti in $3 + 6$ piani, caratterizza tutti i cristalli; e nel secondo definisco le coppie di superfici sferiche armonicamente collegate alle due coppie di punti di un gruppo armonico, ed esamino le correlazioni della reciproca distribuzione fra esse e i nodi particellari di un reticolato cristallino; prendo a considerare in questa breve Nota il campo armonico creato da tale distribuzione, in relazione al campo delle azioni chimico-fisiche tra particelle.

Premetto che, dato sopra una retta un segmento AB di cui sia M il punto di mezzo e C un punto qualunque, il quarto armonico D del gruppo (ACBD) si può trovare costruendo la mezza circonferenza di diametro AB, ed alzando da C la normale CN ad AB; la tangente in N alla circonferenza incontra la retta in D. Per $C \equiv M$ si avrebbe D_{∞} . Se, in particolare, C è il punto di mezzo di MB (fig. 1), risulta anche $MB = BD$. Questa condizione viene soddisfatta nei reticolati cristallini.

Nella figura è condotta anche la circonferenza di diam. CD e la normale BS e la tangente SA; quindi abbiamo:

$$\vartheta = \frac{AC}{BC} = \frac{AD}{BD} = 3, \quad \vartheta' = \frac{DB}{CB} = \frac{DA}{CA} = 2.$$

Analoga semplicità dei rapporti ϑ e ϑ' è propria dello schieramento reticolare.

Se ora pensiamo alle superfici sferiche rappresentate nella figura dalle due circonferenze, si può dimostrare (M_2 , pag. 150) che: per

⁽¹⁾ Osservazioni di Cristallografia armonica. Memorie Lincei 1957, (M_1). Superfici sferiche armoniche e coordinazione. Memorie Lincei 1958, (M_2).

⁽²⁾ L'omologia e la cristallografia zonale. Accad. R. delle Scienze, Torino, 1902.

⁽³⁾ PANICHI, Concetti fondamentali di Cristallografia. S.I.P.S. ottobre, 1921.

tutti i punti K della superficie di diam. CD il rapporto fra i segmenti KA e KB è eguale allo stesso valore ϑ corrispondente al gruppo armonico (ACBD); e per tutti i punti H della superficie di diam. AB il rapporto fra i segmenti HC e HD è eguale allo stesso valore ϑ' del gruppo armonico (DBCA). - Così ad es. nella figura risulta $SA/SB = 3$ e $ND/NC = 2$. - Le due superfici sono armonicamente coniugate.

Lungo la retta, oltre al gruppo (ACBD), abbiamo anche il gruppo (M'BCC') con $\vartheta = 3$.

Le corde che uniscono i punti di inercio delle due circonferenze

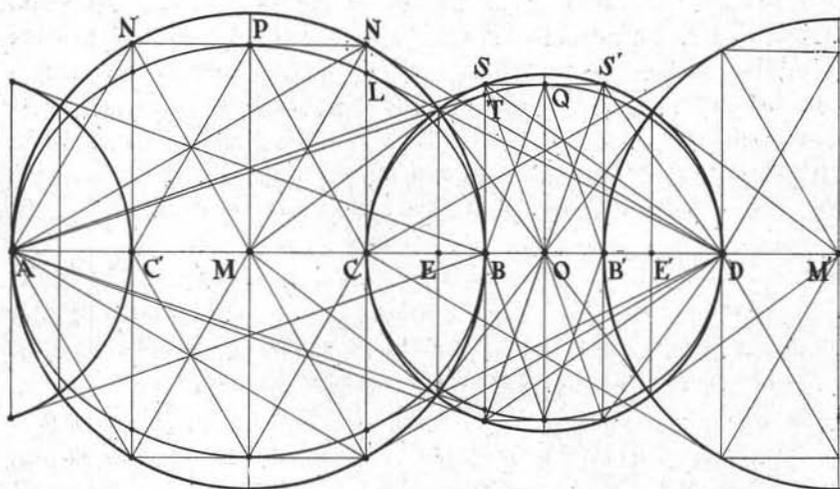


Fig. 1

incontrano la retta in punti come E, E'. Si hanno così altri gruppi armonici, come (DECM) e (CE'DM') con $\vartheta = 4$.

La fig. 1 mostra che, oltre alla successione di punti corrispondenti al periodo $AM = MB = BD = \dots$, i gruppi armonici interessano anche punti intermedi. Così, posto $AB = 2R$ e $CD = 2r$, i punti C e C' sono a metà dei raggi R, e B, B' sono ad $1/3$ dei raggi r. Ora tali punti

- 1°) sono coniugati armonici di punti della detta successione, e corrispondono a frazioni semplici del periodo;
- 2°) corrispondono ai fuochi delle ellissi il cui asse maggiore è rispettivamente eguale ai diametri AB e CD; ed è $CP = C'P = AM$ e $BQ = B'Q = CO$.

Si può notare che anche la tangente in L all'ellisse conduce al punto D come la tangente in N; così pure la tangente in T conduce al punto A come la tangente in S.

Ai varî gruppi armonici distribuiti in un reticolato cristallino corrispondono dunque gruppi di superfici sferiche armoniche; ed è naturale di esaminare quali corrispondenze esistano fra queste e le particelle (che qui supponiamo sferiche) costituenti il reticolato. Alcuni esempi, già descritti (M_2), mostrano relazioni coi varî tipi di coordinazione.

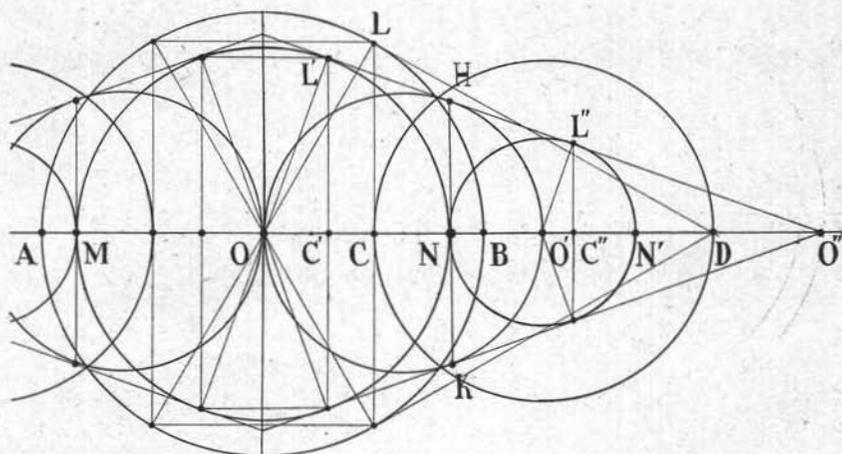


Fig. 2

Consideriamo ora, sopra una fila di reticolato tipo salgemma, il contatto N fra due ioni di raggio r ed R (fig. 2), in cui è posto $r/R = 0.5$; e chiamiamo $R + x$ e $r + y$ i raggi delle superfici armoniche relative. La condizione affinché (ACBD) sia un gruppo armonico, è data, in generale, essendo $AB = 2(R + x)$, da

$$\vartheta = \frac{2(R + x) - (x + y)}{x + y} = \frac{2(R + x) + (2r + y - x)}{2r + y - x}$$

Per $\vartheta = 3$ e $R = 2r$, risulta $R = x + 2y$ e $y = 2x$. Nella figura è $AB = 4BC = 2BD$; la tangente in L incontra la retta in D.

Oltre al gruppo (ACBD), essendo $L'O''$ tangente alle due circonferenze ioniche, la normale da L' alla retta la incontra in C' ; sarà C' coniugato di O'' rispetto ad M, N ; ora $MO'' = 2NO''$ e quindi $MC' = 2C'N$; e nel gruppo ($MC'NO''$) è $\vartheta = 2$.

Così pure abbiamo (NC''N'O'') con $\vartheta = 2$.

Si osservi poi che anche il gruppo (ONO'O'') è armonico ($\vartheta = 2$), essendo la L'O'' tangente in H alla circonferenza di diam. OO'; e come nel punto O'' si incrociano le due tangenti alle circonferenze di raggio R ed r, altrettanto avviene, a distanze da O eguali a OO'', nei due versi delle tre file principali passanti per O; e così coppie anione-catione sono armonicamente collegate con gli anioni di altre coppie.

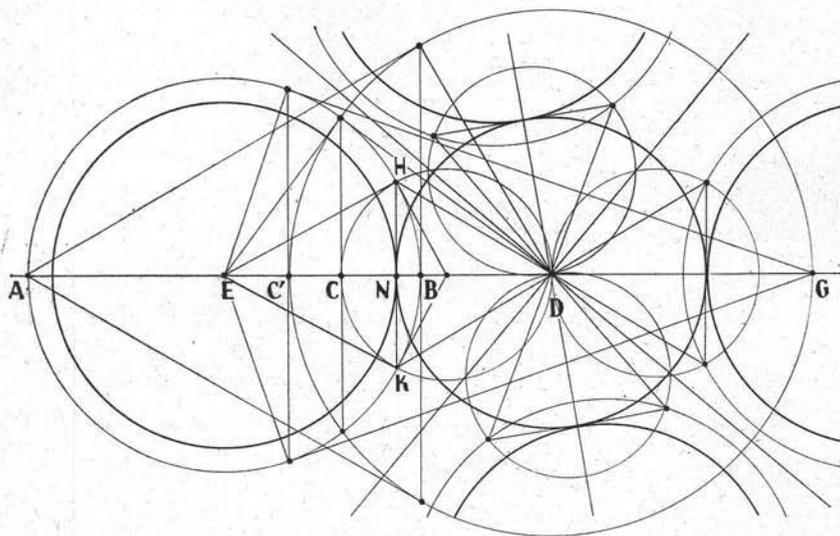


Fig. 3

Osserviamo ora anche il cloruro di cesio, che offre un esempio di $\vartheta = 4$, oltre a gruppi con $\vartheta = 3$; in questo caso abbiamo

$$r/R = 1.65/1.81 = 0.911.$$

Intorno al centro cationico D possiamo pensare otto centri anionici; uno di essi sia il punto E della fig. 3, nella quale supponiamo che essa coincida col piano diagonale, contenente i centri di quattro sfere anioniche. Essendo N uno dei contatti del catione di centro D con gli otto anioni adiacenti, pensiamo il piano normale nel punto N alla retta ED, quale piano di contatto fra la superficie di raggio $R + x (= EN + NB)$ e la sua coniugata.

Ora questa coniugata è rappresentabile in sezione (M_2 - pag. 156) dalla circonferenza circoscritta al triangolo equilatero che ha per altezza DN. Il triangolo rappresenta un cono circolare retto; e HK rap-

presenta la circonferenza di base, che è l'intersezione fra le due superfici sferiche.

Se CD è il diametro della superficie coniugata, e pongo $x = NB$ e $y = CN$, per $x = 1$ si trova

$$y = 2, r = 6, R = 6.5 \text{ e } AC/BC = AD/BD = 4.$$

Il centro della sfera cationica è il punto comune alle otto superfici avanzantisi verso i rispettivi centri anionici. E viene così soddisfatta la corrispondente coordinazione.

Si può inoltre cercare una unica superficie con centro D, la quale sia coniugata di tutte le otto, i centri delle quali coincidano rispettivamente coi centri delle sfere anioniche. A questo scopo supponiamo che il raggio DG di essa sia quello per il quale $BG = AB$; ed allora si trova che il punto C' coniugato di G nel gruppo (AC'BG) cade ad $1/3$ di AB; dal che risulta

$$AC'/BC' = AG/BG = 2; \text{ e quindi anche } (GBC'A) \text{ armonico con } \vartheta = 3.$$

Si osservi infine che anche il gruppo (ABDG) è armonico, essendo $AB/DB = AG/DG = 3$.

Osservando quale ordinata concatenazione distribuisce lungo una fila reticolare superfici armoniche e particelle, è naturale di esaminare se e come una corrispondente trama di direzioni e azioni chimico-fisiche tra le particelle sia intimamente collegata al campo armonico.

Supponiamo ora un cristallo in via di tranquillo accrescimento da soluzione: le particelle, i cui centri sono distribuiti sopra una faccia, son circondate da superfici armoniche, ognuna delle quali si avvanza per metà nella soluzione. Si ha così uno strato adiacente alla faccia, di cui ho già avuto occasione di notare (M_2 - pag. 156) la corrispondenza con lo strato che fin dal 1922 fu studiato da Volmer, e poi da altri, quale sede di azioni sulle particelle affluenti al cristallo.

Se ora immaginiamo una coppia iniziale (ad es. catione-anione), la quale, formatasi in prossimità della faccia (come il « germe bidimensionale » di Volmer), stia per raggiungerla, la direzione che congiunge i due centri della coppia dovrà orientarsi secondo una fila del piano superficiale; dovrà perciò ricevere una azione direttrice dal campo, che possiamo pensare chimico-fisico e armonico.

Ora una recente Memoria di Ferroni e Cocchi ⁽¹⁾ sembra recare

(¹) E. FERRONI e M. COCCHI, *Relazioni di simmetria all'interfaccia nell'epitassia*. Memorie dell'Accad. Naz. dei Lincei, 1958.

una utile osservazione in proposito. Gli Autori, esaminando il contatto fra due cristalli uniti in epitassia, mostrano che l'orientamento reciproco è in relazione, non con le dimensioni delle rispettive maglie piane elementari, come i precedenti Autori ammisero; ma con le simmetrie inerenti alle due facce in contatto; e precisamente il contatto e l'orientazione avvengono secondo un piano (che gli Autori chiamano « piano interfasale »), dotato delle simmetrie che sono a comune fra quelle pertinenti all'una ed all'altra delle due facce che lo comprendono.

Paragonando questo piano interfasale con lo strato interposto fra soluzione e cristallo, si può osservare che, mentre nel piano interfasale, cioè nell'epitassia, risultano attive le simmetrie a comune fra le differenti simmetrie delle due facce adiacenti, nel nostro strato sono in presenza le eguali simmetrie della faccia e del germe bidimensionale; e perciò tutte sono a comune. E, come nel caso dell'epitassia l'orientamento risulta nel piano interfasale, così, logicamente, lo strato è sede di orientamento, legato alla armonicità ivi presente.

In senso geometrico possiamo concepire il progressivo estendersi della superficie piana costituita dalle successive particelle affluenti dalla soluzione, pensando che esse vanno a deporsi nei punti corrispondenti a quarti armonici rispetto a terne già in posto. Analogo processo ho descritto (M_2 , pag. 106) partendo da un triangolo iniziale i cui lati sono i parametri OA, OB, e costruendo mediante fasci e mediane i gruppi determinanti via via nuovi nodi di un piano reticolare.

Ma abbiamo visto che tali gruppi sono caratterizzati da rapporti interi piccoli; e che la loro distribuzione si presenta legata a direzioni proprie della organizzazione particellare. Si può quindi ritenere tale armonicità quale espressione di un intimo equilibrio chimico-fisico-armonico.

E come essa è obbediente alle simmetrie reticolari, così la suddivisione delle celle elementari e dei rispettivi periodi di identità procede per frazioni semplici; e, come in natura la complicazione per forme armoniche suole limitarsi ai primi gradi degli sviluppi, così possiamo considerare i primi termini di una serie rappresentatrice del processo armonico. E sorge quindi la domanda se la ripartizione del campo armonico trovi corrispondenza con la distribuzione delle densità elettroniche nel campo reticolare. Ulteriori osservazioni potranno forse rispondere.