

UGO PANICHI

ARMONICITA' ORBITALI E DI COORDINAZIONE

(*Riassunto*)

Mi riferisco alle orbite elettroniche di due particelle ionicamente adiacenti di un reticolato cristallino. In ciascuna particella le orbite (pensate sferiche e concentriche) vengono associate ad una schiera (Σ) di superfici sferiche concentriche fra loro e con esse; i raggi delle Σ si succedono con periodo σ costante, fino al raggio maggiore, il quale coincide col corrispondente raggio ionico; ed il periodo è tale da risultarne la migliore coincidenza di alcune Σ con le orbitali concentriche. I raggi orbitali vengono ricavati dalle curve di densità elettronica, i cui punti di massimo corrispondono (con le loro ascisse) ai raggi delle orbite K, L, M.

Esaminando qualche esempio del contatto fra due ioni di centri O, O' (salgemma, silvite, fluorite), ho messo in luce ⁽¹⁾ alcuni rapporti armonici fra determinati punti di intersezione dell'asse OO' con le dette superfici, rapporti colleganti superfici di centro O con altre di centro O'. Per alcuni di essi vale la relazione $\delta - 1 = n \frac{R}{r}$. (I)

Qui considero, in particolare, rapporti $\frac{R}{r}$ che sono in correlazione con i numeri di coordinazione 3, 4, 6, 8. A tale scopo supponiamo che sia data una superficie sferica di diametro AB, e che il suo raggio R sia AO = 100. Adiacenti ad essa nel punto A siano successivamente

(1) U. PANICHI, *Memorie dell'Accad. Naz. dei Lincei*, 1960.

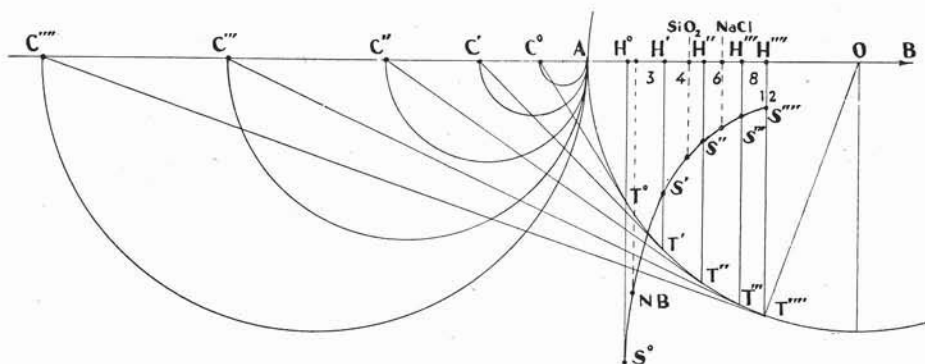
tre superfici di diametri $C'A = 2r'$, $C''A = 2r''$, $C'''A = 2r'''$, tali che sia:

$$R/r' = 1/0.22 \quad (\text{e quindi} = 4.54)$$

$$R/r'' = 1/0.41 \quad (= 2.44)$$

$$R/r''' = 1/0.73 \quad (= 1.37).$$

Allora, essendo $R = 100$, abbiamo $r' = 22$, $r'' = 41$, $r''' = 73$.



Se ora H' , H'' , H''' sono i coniugati armonici di C' , C'' , C''' nei gruppi $(BH'AC')$, $(BH''AC'')$, $(BH'''AC''')$, risulta che, come i punti C segnano il passaggio fra successivi gruppi di valori R/r , così i punti H lo segnano rispetto ai successivi numeri di coordinazione 3, 4, 6, 8.

Costruendo ora anche la superficie rappresentata dal diametro $AC'''' = 2R$, e determinando (mediante tangente e normale) il punto H'''' coniugato di C'''' , esso segna il confine per i numeri di coordinazione fra particelle catione-anione (essendo $r'''' = R$); frattanto il gruppo $(BH'''' AC'''')$ ha per rapporto $\vartheta'''' = 2$; ed il punto H'''' esprime il caso della struttura compatta con coordinazione = 12.

Anche all'altro estremo del campo di coordinazione è supposto un punto H° , il quale segni il confine rispetto al numero 3; per $AH^\circ = H^\circ H'$ abbiamo $AH = 1/7 AO$ e $\vartheta^\circ = 13$.

I valori ϑ corrispondenti ad ogni punto di $H^{\circ}H''''$ sono rappresentati nella figura da segmenti HS condotti normalmente ad AO ed ottenuti assegnando il valore 2 al segmento $H''''S''''$ (di lunghezza arbitraria), e valori proporzionali agli altri segmenti HS; congiungendo poi i punti S con una curva, che scende fino al valore 13 di ϑ° . Prossimo a tal punto è il punto corrispondente alla posizione dell'azoturo di boro, per il quale si ha $\vartheta = 9.55$.

Si noti che il rapporto del generico gruppo armonico (BHAC) assume, in corrispondenza ai punti H° e H'''' (e quindi anche ai punti S° e S''''), i valori 13 e 2; ad essi corrispondono per il rapporto R/r valori 12 e 1 ($n = 1$ nella (I)). Il segmento $H^{\circ}H''''$ è compreso fra $1/7$ del raggio AO e $2/3$ di esso, giacchè nel gruppo armonico abbiamo $AH'''' = 2H''''O$.

Riguardo ai composti mineralogici binari e nettamente reticolari, non abbiamo esempi prossimi al confine H° ; sembra non esserci tendenza per i valori molto grandi di ϑ ; troviamo invece i vari esempi raccolti nel campo dei rapporti minori. I punti che li rappresentano risultano compresi nel segmento fra $1/3$ e $2/3$ di AO. E' notevole che, lungo esso, partendo da $\vartheta'''' = 2$ (coordinazione 12), si trova il valore $\vartheta = 3$ in corrispondenza al punto di mezzo del raggio AO; e questo punto può rappresentare, con approssimazione, la posizione di ciascuno di alcuni vicinissimi composti, quali salgemma, calcocite, cassiterite, antimonite, rutilo. Posti nel segmento fra $2/3$ e $1/2$, citiamo silvite, fluorite, cuprite, argentite, cinabro, ematite; nel tratto fra $1/2$ e $1/3$, galena, pirite, blenda, corindone, realgar, molibdenite, polianite; e, fra i rapporti armonici più elevati per questi minerali, la posizione del quarzo (a $37/100$ di AO) con $\vartheta = 4.4$.