

C. PERRIER

Stabilità dei reticoli e cause del polimorfismo.

(Relazione al IV Convegno della S.M.I.) (*)

1. - La questione base del problema della stabilità dei reticoli è quella di poter prevedere teoricamente quale reticolo una data sostanza sceglierà fra i vari che può avere a disposizione.

Termodinamicamente la risposta è una sola: il reticolo scelto sarà quello più stabile in relazione alle condizioni in cui la sostanza si trova, vale a dire quello per la cui formazione si libera la massima quantità di energia, ossia quello per cui è massima l'energia di reticolato, nel senso originale di Born.

2. - L'energia di reticolato in linea generale avrà una espressione del tipo

$$(1) \quad U = U_1 + U_2 + \dots + U_n$$

ossia sarà data dalla somma dei vari termini che la costituiscono.

Fra questi citeremo l'energia elettrostatica attrattiva e l'energia elettrostatica repulsiva che, secondo Born, almeno nel caso di composti cubici biatomici, si possono esprimere con una formula perfettamente analoga a quella valevole per l'energia di interazione entro una molecola ionica biatomica: per un grammo molecola di solido cristallino si può cioè scrivere

$$(2) \quad \Phi = -\frac{A_1}{r} + \frac{B}{r^n}$$

(*) Riassunto postumo conforme all'originale redatto da F. Fumi.

Il termine $\frac{A_1}{r}$ costituisce il *potenziale elettrostatico del reticolo* ed è solo legato alla attrazione coulombiana di due joni eteronimi; il termine B/r^n è invece il *potenziale di repulsione*, B essendo il coefficiente ed n l'esponente di repulsione.

Introducendo nella (2) la distanza di equilibrio r_0 , calcolata annullando $d\Phi/dr$, si giunge a

$$(3) \quad \Phi_0 = - \frac{A_1}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Vale a dire l'energia potenziale alla distanza di equilibrio è data dalla parte coulombiana diminuita di solo $1/n$; se n è grande, praticamente solo dalla prima.

Se fosse esatto considerare gli joni come puntiformi non potrebbe sussistere, fra joni eteronimi, repulsione; siccome però l'ipotesi « puntiforme » è esatta solo a grandi distanze, a piccole distanze entrano in azione le forze di repulsione dei loro involucri elettronici o dei loro nuclei od entrambe. In realtà la legge con cui queste forze variano con la distanza non è così semplice come dice la (2).

Pauling ha studiato, in base alla meccanica quantistica l'interazione di due joni schematici costituiti ciascuno da un nocciolo centrale (vero nucleo + elettroni di schermo) e da un elettrone periferico, denotando le cariche nucleari con Z_A e Z_B e tenendo conto che l'elettrone periferico non è soggetto all'azione Z_A e o Z_B , e, causa l'effetto di schermo degli altri elettroni (che è stato accuratamente calcolato dal Pauling stesso) ed ha trovato, per un tale sistema, una energia di interazione il cui primo termine, attrattivo, è identico al termine di Born, mentre il secondo, di repulsione degli involucri elettronici, è notevolmente più complesso, poichè è costituito da una espressione esponenziale moltiplicata per un polinomio. In quest'ultimo compare in ogni caso un termine C_{AB} , che dipende anche dalla distanza dei

due joni A e B ma che, trascurando questo effetto, può scriversi

$$(4) \quad C_{AB} = 1 + v_A + v_B$$

v_A e v_B essendo le valenze degli joni; se gli elettroni periferici anzichè uno sono m_A e m_B rispettivamente

$$(5) \quad C_{AB} = 1 + \frac{v_A}{m_A} + \frac{v_B}{m_B}$$

Dalla formula di Panling scaturiscono due notevoli risultati:

1) la forza repulsiva di due joni dipende, a causa di m , dalla loro struttura elettronica;

2) la forza repulsiva di due joni dipende, a causa di v , dalla loro valenza e precisamente due cationi ($v_A, v_B > 0$) si respingono fra loro (prescindendo dalla repulsione elettrostatica dei nuclei) più fortemente di un catione ed un anione della stessa configurazione e questi ancora più fortemente di due anioni.

Per quanto si riferisce all'energia di reticolato la formula di Pauling, non è mai stata direttamente applicata; alcuni hanno tentato di semplificarla ottenendo risultati soddisfacenti.

Così Born e Maier scrivono il termine repulsivo nella forma

$$(6) \quad \delta_{AB} e^{-r/n} = b C_{AB} e^{\frac{r_A + r_B - r}{n}}$$

I valori di b calcolati usando per r_A, r_B i valori dei raggi jonici degli alogeni e dei metalli alcalini dati dal Pauling risultano praticamente costanti e così quelli di n considerando non solo le azioni tra joni eteronimi vicini, ma anche fra gli omonimi più prossimi.

I due termini fin qui discussi non sono però sufficienti ad esprimere l'intera energia di reticolato.

La moderna meccanica quantica, pur portando a concludere per l'inesistenza di multipoli in molti casi e rendendo così più limitato il campo delle forze multipolari, consente di interpretare le cause della coesione universale (coesione di Van der Waals) come dovute al fatto che lo stato fondamentale di un atomo o di una molecola non è una posizione di equilibrio statico di cariche, ma uno stato dinamico che induce campi oscillanti.

London considera come più semplice modello di una particella interagente un oscillatore armonico. Per avvicinamento di due tali risonatori, i moti restano armonici, ma la loro frequenza ν_0 si scinde in due frequenze, una un po' maggiore ν_+ ed una un po' minore ν_- . Tenendo conto della espressione quantistica dell'energia degli stati stazionari di un oscillatore armonico, il nostro sistema di due oscillatori risulta avere l'energia

$$(7) \quad E_{q_+ q_-} = h \nu_+ \left(q_+ + \frac{1}{2} \right) + h \nu_- \left(q_- + \frac{1}{2} \right) = \\ = h \nu_0 \left(q_+ + q_- + 1 + \frac{e^2}{F r^3} (q_- - q_+) - \frac{e^4}{2 F^2 r^6} (q_+ + q_- + 1) \right)$$

Allo stato fondamentale ($q_+ = q_- = 0$) l'energia della nostra coppia di oscillatori interagenti è

$$(8) \quad E_0 = h \nu_0 \left(1 - \frac{e^4}{2 F^2 r^6} \right) = h \nu_0 - \frac{h \nu_0}{2} \frac{\alpha^2}{r^6}$$

dove $h \nu_0$ rappresenta la somma delle energie $h \nu_0/2$ allo zero assoluto dei due oscillatori non accoppiati e quindi

$$(9) \quad (E_c)_{T=0^0} = - \frac{h \nu_0}{2} \frac{\alpha^2}{r^6}$$

l'energia di accoppiamento dei due oscillatori nel loro stato fondamentale (allo zero assoluto). Il risultato (9) acquisito vale però solo se:

1) le particelle costituenti i due oscillatori sono della stessa specie;

2) entrambi gli oscillatori sono nello stato fondamentale;

3) per ciascuno degli oscillatori è possibile solo il passaggio dallo stato fondamentale ad un unico stato eccitato, oppure, più generalmente, tutti gli stati eccitati raggiungibili con grande probabilità presentano tra loro differenze energetiche assai piccole in confronto con la differenza di energia rispetto allo stato fondamentale.

L'energia di accoppiamento rappresenta attrazione a causa del suo segno negativo. La sua espressione (9) rappresenta però solo il primo termine di uno sviluppo in serie e la questione dell'importanza dei termini superiori in r^{-8} e r^{-10} fu ripresa dal Margenau; come il termine in r^{-6} può essere considerato equivalere ad una azione dipolo-dipolo, così quello in r^{-8} può essere considerato equivalente ad una azione dipolo-quadrupolo e quello in r^{-10} ad una quadrupolo-quadrupolo.

La considerazione delle forze di Van der Waals è addirittura essenziale nel calcolo dell'energia di reticolato per i reticoli molecolari, di cui non ci occuperemo, perchè, essendo nostro fine la discussione delle cause del polimorfismo, questo tipo di reticoli non ci interessa, dato che non si verifica che una stessa sostanza abbia in fasi diverse reticoli ionici e reticoli molecolari.

Ci occupiamo invece del calcolo dell'energia di reticolato nei reticoli ionici. In questi oltre al potenziale elettrostatico, al potenziale di repulsione $-B(r_0)$ ed alle forze di Van der Waals, va ancora tenuto conto (Born e Mayer) dell'energia di vibrazione allo zero assoluto $9/4 N \hbar \nu_m$ dove le ν_m sono le frequenze elastiche del reticolo, vale a dire le frequenze secondo cui gli ioni vibrano meccanicamente gli uni rispetto agli altri.

Il termine Van der Waals $-\frac{C}{r^6}$ nel caso di reticoli ionici consta di tre parti connesse alla interazione fra ioni positivi e negativi. Le frequenze che intervengono nelle

espressioni delle C relative sono frequenze medie degli spettri elettronici degli ioni.

L'espressione desiderata dell'energia di reticolato nel senso di Born per una grammomolecola di un reticolo ionico è

$$(10) \quad -\Phi_0 = N \left(\frac{z^2 e^2 A_0}{r_0} \frac{C_0}{r_0^6} - B(r_0) - \frac{9}{4} h \nu_m \right)$$

3. - E' certo che solo in base alla esatta conoscenza della dinamica dei reticoli cristallini potremo sperare di ottenere risultati razionali e sicuri sulla stabilità dei reticoli. Il compito, naturalmente, potrà essere più o meno difficile in relazione alle espressioni più o meno complesse che ci serviranno per calcolare le singole energie parziali costituenti l'energia di reticolato.

Possiamo perciò affermare che, se sostanze di composizione chimica analoga presentano tipi di reticoli diversi, ciò deve dipendere da tutte le proprietà individuali dei singoli leptoni.

Le nostre conoscenze sulla dinamica dei reticoli cristallini non sono ancora così progredite da consentirci di tenere conto di tutti i termini di U_0 ; anche tenendo conto solo di alcuni, però, si possono ottenere risultati notevoli.

Cominciamo a considerare il solo effetto delle forze coulombiane, vale a dire supponiamo che gli ioni interagenti siano rigidi (con che $n = \infty$)

$$(11) \quad U_0 = \frac{A_0 e^2 z^2}{r_0}$$

Vogliamo vedere quali tipi di reticoli possa presentare un dato composto AX ; $r_0 = r_A + r_X$ sarà costante. L'energia U_0 sarà perciò proporzionale ad A_0 , la quale sola dipende dal tipo di reticolo. Reticolo più stabile sarà quello per cui A_0 è massimo; si trova così che il reticolo più stabile dovrebbe essere quello $CsCl$ ($N.C.=8$), seguito da quello $NaCl$ ($N.C.=6$) e da quello ZnS (blenda o wurtzite) ($N.C.=4$).

E' del resto per sè evidente che il primo effetto delle forze coulombiane, supposte le sole agenti, sarà quello di tendere a rendere minima la distanza tra due ioni eteronimi; per ogni determinata minima distanza, poi, il più stabile tipo di reticolo dovrebbe essere quello in cui un dato ione è circondato dal maggiore numero di ioni eteronimi; vale a dire dapprima il tipo CsCl, poi lo NaCl, quindi il ZnS.

D'altra parte si intuisce che se la grandezza dei due ioni è abbastanza diversa, gli ioni omonimi più grossi si urteranno e la più piccola distanza reticolare non sarà più $r_A + r_X$; in tal caso potrà diventare stabile un reticolo con numero di coordinazione minore.

Tutto ciò si comprende assai bene tenendo conto che la U_0 può essere posta nella forma

$$(11') \quad U = \frac{A^0 e^2 z^2}{r_g \left(1 + \frac{r_p}{r_g}\right)}$$

Se infatti si suppone che r_g , raggio dello ione maggiore, resti costante, facendo diminuire il raggio r_p dello ione minore crescerà U_0 ; però la (11') vale finchè gli ioni non si toccheranno più e da allora in poi r_0 resterà costante, indipendente da r_p e quindi da r_p/r_g ; l'energia di reticolato resterà costante.

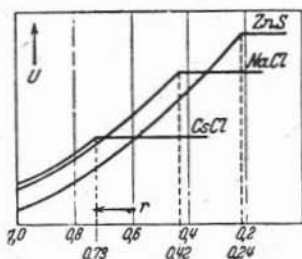


Fig. 1

Con l'artificio usato di esprimere U_0 in funzione di r_p/r_g , unica variabile nella (11'), essendo supposto costante r_g , si vede chiaramente che l'inizio dei tratti orizzontali di Fig. 1 (costanza di U_0) si ha in corrispondenza di determinati quozienti dei raggi, che vanno considerati come veri quozienti limiti, oltrepassati i quali cambia la stabilità dei reticoli.

Sull'importanza di questi quozienti richiamò per primo l'attenzione il Goldschmidt, basandosi su considerazioni puramente geometriche; è interessante osservare come la validità di questi risultati sia legata alla duplice ammissione di forze attrattive coulombiane e di rigidità degli ioni.

Dove la teoria svolta fallisce completamente per i composti AX è nel passaggio dal tipo NaCl a quello CsCl; la porzione di energia elettrostatica in questi due tipi di reticoli è così poco diversa che sulla loro stabilità relativa influiscono sensibilmente le forze di Van der Waals e repulsive.

La possibile influenza di queste ultime fu presa in particolare considerazione dall'Hund: l'espressione dell'energia di reticolato su cui questi si fonda è

$$(12) \quad U_0 = \frac{A_0 e^2 z^2}{r_0} - \frac{CS e^2}{r_0^n}$$

dove la costante di repulsione B di Born è sostituita dal prodotto di due costanti C (indipendente dal tipo di reticolo) ed S (dipendente dal tipo di reticolo). Essa rappresenta l'energia di reticolato per ogni molecola del composto (AX o AX₂) nello stato di equilibrio allo zero assoluto.

La (12) può convenientemente scriversi

$$(12') \quad U_0 = e^2 \left(1 - \frac{1}{n} \right) \sqrt[n-1]{\frac{1}{z^{2n}}} \sqrt[n-1]{\frac{A_0^n}{S}}$$

Invero (Pauling) il termine repulsivo sarebbe costituito da tre termini che corrispondono alla repulsione catione-catione, anione-anione ed anione-catione.

Nella (12') solo l'ultima radice contiene i termini A₀ ed S dipendenti effettivamente dal tipo di reticolo, gli altri essendo determinati solo dalla natura dei singoli ioni; a perciò interessa esaminare soltanto il secondo radicando.

Nella Figura 2 sono riportati i valori ottenuti da Hund per i composti tipo AX considerando solo il prodotto

$$\left(1 - \frac{1}{n}\right)^{\frac{n-1}{n}} \sqrt[n]{\frac{A_0^n}{S}}$$

ed esprimendo i risultati in funzione di n . Nella stessa figura sono pure indicati i valori relativi alla molecola AX, ottenibili dalla stessa (12') se in essa si fa $A_0=1, S=1$; la curva corrispondente, dando l'energia della molecola nelle condizioni indicate, ci dà un'idea di quando la molecola torna ad acquistare la sua individualità fisica, ma non ci rappresenta affatto l'energia di reticolato del reticolo

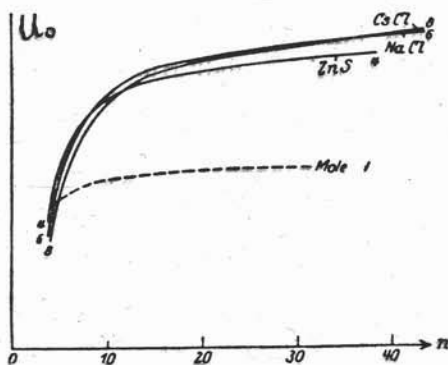


Fig. 2

molecolare. La (12') vale poi solo se è trascurabile la polarizzabilità delle particelle.

La fig. 2 ci indica che il tipo CsCl comincia ad essere stabile se $n > 35$, per $35 > n > 6$ è stabile il tipo NaCl, mentre per $n < 6$ diventa stabile quello ZnS. Quest'ultima realizzazione è ben verificata dall'esperienza, ma il disaccordo è completo per gli altri due tipi per quanto il Bridgman abbia potuto mettere in evidenza in alcuni alogenuri alcalini ordinariamente del tipo NaCl la comparsa di una nuova fase (CsCl?) ad altissime pressioni. Poichè il crescere della pressione facendo diminuire il coefficiente di compressibilità, fa crescere n , i risultati di Bridgman sono in accordo con le ricerche di Hund.

Queste ultime ricerche spiegano altresì perchè nei composti AX dei metalli alcalino-terrosi predomini il tipo NaCl e manchi quello CsCl, per cui occorrerebbero valori di n superiori a quelli presentati dai composti stessi.

La comparsa di molecole AX, ossia la comparsa di un reticolo molecolare, potrebbe aversi solo per valori di n troppo bassi per essere raggiungibili, almeno per i tipi di sostanza considerati.

La stessa (12') può applicarsi a composti AX_z , tenendo presente che z è la più piccola valenza ionica presente.

I valori ottenuti sono riportati in fig. 3 usando per il calcolo e la rappresentazione gli stessi criteri di prima.

In relazione al fatto che il tipo CaF_2 è stabile per valori di n ($\tilde{n}=9$), notevolmente inferiori di quelli per il tipo CsCl nei composti AX, accade che i fluoruri dei metalli alcalinoterrosi e gli ossidi dei metalli tetravalenti con gli ioni tipo gas raro presentano prevalentemente tipo CaF_2 .

Poco chiare risultano le condizioni di stabilità del tipo Cu_2O ; ciò è da collegarsi a particolari caratteristiche degli ioni, probabilmente al forte potere polarizzante dei cationi; le sostanze che presentano questo reticolo sono infatti Cu_2O ed Ag_2O e Cu^+ ed Ag^+ sono ioni condensati.

Anche qui si può cercare di vedere quando la molecola AX_z diventa più stabile degli ioni separati; ciò accade (fig. 3) per $n < 4$.

Questo fatto consente di trarre qualche conseguenza generale per i composti AX_m con $m > 2$. Siccome il rapporto tra energia di reticolato di un reticolo ionico per una mole-

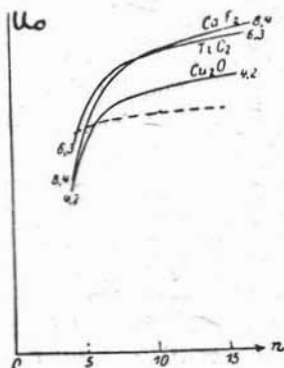


Fig. 3

cola e l'energia di una molecola va diminuendo dai composti AX a quelli AX_2 , verosimilmente essa andrà ancora diminuendo per i composti $AX_3, AX_4, \dots$, cosicchè ad un dato momento, essendo la molecola più stabile degli ioni separati (allo stato solido), il reticolo molecolare diverrà più stabile di quello ionico. Ciò è confermato, secondo Kossel, dall'esempio dei fluoruri in cui ad un certo punto si ha una brusca variazione di volatilità (Tabella 1).

TABELLA I

reticoli jonici	LiF	BeF_2	BF_3	CF_4	PF_5	SF_6	reticoli molecolari
	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4			
	KF	CaF_2	ScF_3	TeF_4			

Siccome il metodo di Hund non dà in sostanza molto di più del metodo di Goldschmidt, Mayer ed Helmholtz hanno cercato, usando la formula più esatta (10), di risolvere almeno la questione della stabilità del tipo $CsCl$.

Anche dal calcolo di Mayer ed Helmholtz il tipo $NaCl$ appare, in contrasto con i dati sperimentali, sempre più stabile di quello $CsCl$ (colonna 7 in tabella 2). Mayer suppose ciò fosse dovuto ad un valore troppo basso attribuito alle C di London; egli pensò che per il calcolo delle C non bisognerebbe prendere, con London, una sola frequenza dello spettro di assorbimento, ma bisognerebbe tener conto di tutte quelle contenute in detto spettro.

Infatti Born e Mayer nell'applicare i concetti di London per il calcolo delle forze di Van der Waals nei reticoli molecolari al caso dei reticoli ionici, hanno preso come frequenze medie i limiti delle serie di assorbimento degli ioni, corrispondenti, per i cationi, al lavoro di ionizzazione e, per gli anioni, alla affinità per l'elettrone. L'aver preso solo il limite della serie si può giustificare col fatto che le righe di assorbimento si addensano verso esse; si tratta

TABELLA II

Variazione teorica dell'energia di reticolato in 10^{12} erg/Molecola
nel passaggio dal tipo di reticolo *NaCl* a quello *CsCl* a O° ass.
secondo MAYER ed HELLMOLZ

1 S a l e	2 Tipo di reticolo presentato effettivamente dalla sostanza	3 Variazione Δ dell'energia nel passag- gio dall'uno all'altro reticolo senza variazione delle distanze reticolari che si hanno nel tipo di reticolo effet- tivamente presentato dalla sostanza				7 Variazione totale dell'energia tenendo conto anche delle va- riazioni delle distanze reticolari	8 Variazione totale dell'energia raddoppiando il contributo del- le forze di VAN DER WAALS
		Frazione Coulom- biana	Frazione VAN DER WAALS	Frazione per la forza repulsiva	Somma		
		$\Delta \frac{Ae^2}{r_0}$	$\Delta \frac{C}{r_0^6}$	$\Delta B (r_0)$	$3+4+5$		
<i>KF</i>	<i>NaCl</i>	— 0,128	— 0,132	+ 0,861	+ 0,601	+ 0,534	+ 0,402
<i>Cl</i>	"	— 0,109	— 0,140	+ 0,847	+ 0,598	+ 0,540	+ 0,400
<i>Br</i>	"	— 0,104	— 0,135	+ 0,877	+ 0,638	+ 0,582	+ 0,447
<i>J</i>	"	— 0,097	— 0,151	+ 1,140	+ 0,892	+ 0,849	+ 0,698
<i>RbF</i>	<i>NaCl</i>	— 0,121	— 0,177	+ 0,820	+ 0,522	+ 0,458	+ 0,281
<i>Cl</i>	"	— 0,105	— 0,163	+ 0,651	+ 0,351	+ 0,327	+ 0,164
<i>Br</i>	"	— 0,100	— 0,149	+ 0,600	+ 0,351	+ 0,297	+ 0,148
<i>J</i>	"	— 0,094	— 0,150	+ 0,699	+ 0,454	+ 0,404	+ 0,254
<i>CsF</i>	<i>NaCl</i>	— 0,114	— 0,289	+ 0,883	+ 0,413	+ 0,361	+ 0,072
<i>Cl</i>	<i>CsCl</i>	— 0,096	— 0,184	+ 0,349	+ 0,069	+ 0,122	— 0,062
<i>Br</i>	"	— 0,092	— 0,164	+ 0,331	+ 0,075	+ 0,126	— 0,038
<i>J</i>	"	— 0,087	— 0,157	+ 0,332	+ 0,084	+ 0,133	— 0,020

però solo di una approssimazione e perciò Mayer, essendo ben noto per NaCl, KCl e KJ l'intero spettro di assorbimento, calcolò da questo la C con una formula esatta fornita dalla quantomeccanica, tramite la quale si tiene appunto conto di tutto lo spettro; ottenuto C scelse quei ΔE che danno con la formula approssimata di London circa lo stesso C , ricavando così un fattore moltiplicativo per cui bisogna moltiplicare una energia caratteristica dell'ione (esempio lavoro di ionizzazione) per avere i ΔE da usare per il calcolo di C nei tre sali citati. Mayer applicò poi questi stessi fattori ai sali del tipo CsCl ed ottenne così valori di C sensibilmente più grandi; oltre a ciò egli introdusse un termine correttivo in r^{-8} . Con ciò ricavò i valori della colonna 8 tab. 2, in cui l'aumentato contributo delle forze di Van der Waals fa sì che CsCl, CsBr e CsJ debbano effettivamente presentare il tipo di reticolo che possiedono.

Le ricerche del Mayer sembrano confermare che per decidere sulla stabilità di un reticolo bisogna tenere effettivamente conto di tutte le forze che contribuiscono alla energia di reticolato ivi comprese quelle di Van der Waals che ad un primo esame sembrerebbero di non troppo grande portata.

Per quanto lo studio della stabilità dei reticoli molecolari ed a strati non ci interessi in sè e per sè, data la nostra finalità, accenniamo qui alle connessioni tra la stabilità di questi tipi di reticoli e la polarizzabilità delle particelle costitutive.

Hund aggiunge ai due termini che in base alla (12) costituirebbero, per particolari valori di A_0 e S , l'energia potenziale di una molecola, un termine ulteriore

$$-\frac{\alpha z^2 e^2}{2r^4}$$

nel quale la deformazione è espressa in funzione della polarizzabilità di uno solo degli ioni, l'altro (quello elettro-

positivo) essendo considerato impolarizzabile. Praticamente Hund confronta l'energia con cui gli atomi sono legati in una molecola con l'energia con cui lo stesso numero di atomi sarebbero legati in un reticolo cristallino jonico, supposta sempre data dalla (12). Quando l'energia molecolare supererà quella del reticolo jonico, la molecola sarà più stabile del reticolo jonico.

Le figure 4 e 5 riportano le energie per diversi reticoli jonici e relative molecole nel caso di composti AX , AX_2 e A_2X in funzione di $\alpha/3$; l'energia dei reticoli è data da rette perchè è supposta indipendente da α .

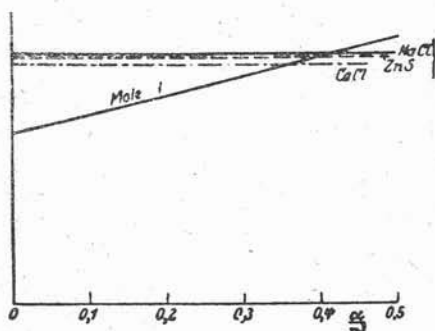


Fig. 4

Con il crescere di α la stabilità delle molecole va crescendo fino a che queste diventano più stabili di qualsiasi reticolo jonico che possa essere osservato nel composto in questione.

Tra i reticoli a strati interessano quelli formati da un piano di un jone fortemente polarizzante compreso fra due piani di joni fortemente polarizzabili: il complesso di tre piani si ripete a distanze regolari.

Per questi reticoli a strati, presentati specie da composti AX_2 , ma anche da A_2X , Hund ha calcolato l'energia con criteri del tutto analoghi a quelli usati per i reticoli

molecolari. Le relazioni rispetto ai reticoli jonici (fig. 5) sono dello stesso tipo di quelle molecolari ma la differenziazione tra condizioni di stabilità di un reticolo a strati e del corrispondente reticolo molecolare non è possibile in base alla (12), perchè viene trascurato il tipo di legame che è caratteristico dei reticoli a strati per calcolare solo l'energia per molecola. In conclusione il calcolo di Hund dà solo e approssimativamente l'energia nei singoli straterelli.

Dando uno sguardo retrospettivo a quanto esposto si

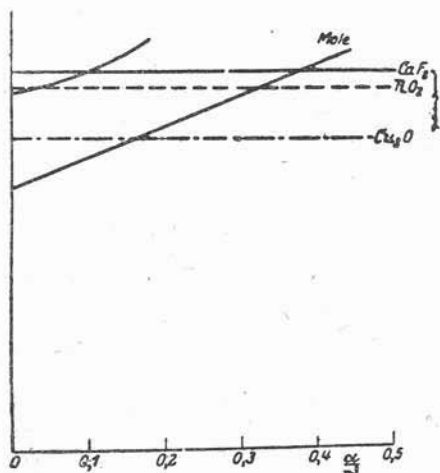


Fig. 5

può dire che a qualche risultato qualitativo si può giungere quando i legami siano tutti dello stesso tipo e jonici; la cosa è assai meno vera se i legami sono omopolari e particolarmente complessa se si hanno più tipi di legami.

4. - Certamente per poter fondare una qualche teoria atta a spiegare la causa vera, non puramente formale e generica, delle trasformazioni polimorfe e predire quando una trasformazione possa avvenire, fornendone i parametri

termodinamici, occorre che sia stato risolto il problema fondamentale del perchè una sostanza debba presentare un determinato reticolo in determinate condizioni.

E' ovvia la connessione fra la questione delle cause del polimorfismo e quella della stabilità dei reticoli, per quanto nella discussione di quest'ultima si faccia riferimento alla stabilità relativa alla 0° assoluto, ciò che impedisce di prevedere l'esistenza di modificazioni polimorfe.

Già trattando della stabilità dei reticoli si osservò però come le ricerche di Hund che stabiliscono che il tipo CsCl diventa più stabile di quello NaCl al crescere di n , permettono di prevedere che gli alogenuri alcalini possono presentare una modificazione CsCl quando, per aumento della pressione cui sono sottoposti, cresce sufficientemente il coefficiente di repulsione.

Effettivamente il Bridgmann nelle sue ricerche sul comportamento delle sostanze sotto elevate pressioni sembra averlo confermato in parecchi casi; così per gli alogenuri di Pb e per quelli di K; per quelli di Na la teoria consente di prevedere che la variazione dovrebbe aver luogo a pressioni assai elevate.

Una qualunque teoria del polimorfismo dovrebbe, secondo Bridgmann, tenere conto di una notevole differenza fra le trasformazioni solido-solido e quelle liquido-solido. Il secondo è equilibrio di tipo dinamico, mentre nel primo si ha l'esistenza tipica di una *regione di indifferenza*, in stretta relazione coi fenomeni di isteresi, la cui estensione sembra variare con pressione e temperatura in maniera indipendente l'una dall'altro, col che risulta impossibile parlare di equilibrio dinamico, dovendosi piuttosto concepire l'equilibrio sotto un aspetto statico.

Essendo diversi i tipi di forze che legano insieme le particelle costituenti un reticolo, per poter stabilire quando si può avere trasformazione, quali siano i campi di stabilità dei vari reticoli, occorrerebbe sapere prima quale influenza

esercitano sui differenti tipi di forze i fattori determinanti la stabilità (esempio temperatura e pressione); di queste influenze siamo del tutto allo scuro, poichè le varie espressioni dell'energia di reticolato fornite nel n. 2 e nel n. 3 valgono teoricamente allo zero assoluto ed a una pressione pari alla tensione del corpo a quella temperatura (nulla o quasi.)

Tuttavia facendo riferimento alla (10) possiamo fare qualche induzione sulle possibili cause delle trasformazioni polimorfe.

Sul primo termine della (10) pressione e temperatura dovrebbero agire essenzialmente tramite r_0 , cosicchè non è da attendersi una loro azione molto graude.

Il termine repulsivo $-B(r_0)$ non lascerebbe scorgere neppure esso un'azione importante della temperatura, mentre maggiore dovrebbe essere l'influenza della pressione; infatti anche facendo riferimento alla più semplice espressione di Born $-\frac{b}{r^n}$, si osservò che diminuendo con la pressione il coefficiente di compressibilità crescerà n ; cosicchè ad un certo momento deve aversi inversione di stabilità di due reticoli (cfr. n. 3 ricerche di Hund. e di Bridgmann).

I termini più influenti nel determinare il polimorfismo sembrerebbero essere il secondo, attrattivo, ed il quarto, repulsivo, nè questi termini appaiono troppo indipendenti perchè il quarto può attraverso le C influire sul secondo.

La (7) si può scrivere

$$E_{q_+ q_-} = h\nu_0 + h\nu_0 \left(q_+ + q_- + \frac{\alpha}{r^3} \right) (q_+ - q_-) - \\ - \frac{\alpha^2}{2r^6} (q_+ + q_- + 1) = h\nu_0 + (E_c) q_+ q_-$$

dove (E_c) $q_+ q_-$ è l'energia di accoppiamento quando le particelle uguali costituenti i due oscillatori armonici non sono nello stato fondamentale. Ora siccome le q per le due

modificazioni polimorfe non possono essere eguali a parità di condizioni, come prova ad es. il fatto che sono diversi i loro spettri di assorbimento, si avranno due valori $(U_2^I)_{x^0=T^0}$ e $(U_2^{II})_{x^0=T^0}$ per le due modificazione I e II e questi possono ben contribuire con le loro variazioni a invertire ad un certo momento l'ordine di stabilità delle modificazioni stesse. Data poi la variazione discontinua della q , è comprensibile che ciò possa avvenire ad es. solo ad una certa temperatura, che sarebbe la temperatura di trasformazione.

D'altronde le vibrazioni elastiche del reticolo da cui dipendono le ν_m non sono certo senza influenza nelle vibrazioni ottiche ν_0 : ciò si nota poichè nei reticoli, se nel passaggio da una fase ad un'altra si ha, per le mutue influenze dei leptoni, spostamento delle bande di assorbimento, si ha anche la sostituzione, a causa delle vibrazioni termiche, di uno spettro a larghe bande ad uno spettro che, a bassissima temperatura, sarebbe di bande strette.

Ora, siccome le frequenze che entrano nelle C delle forze di Van der Waals vanno calcolate attraverso l'integrale dello spettro continuo di assorbimento del solido, si comprende che le ν_m , oltre ad agire per proprio conto, influiscono anche sulla energia di accoppiamento (che avrà espressione più complessa perchè innanzitutto le particelle costituenti i risonatori interagenti saranno in genere diverse) ed in misura differente nei due tipi polimorfi di reticolo.

Perciò le costanti relative all'energia di Van der Waals varieranno in funzione di T non solo in quanto questa influisce direttamente sulle q , ma anche in quanto la temperatura agisce sullo spettro elastico, facendo variare frequenze ed ampiezze ed influenzando di conseguenza sullo spettro ottico dei leptoni.

Così pure agirebbe sulle q la pressione, in quanto capace di produrre coi suoi aumenti un aumento delle frequenze elastiche del reticolo.

In conclusione il passaggio di un tipo di reticolo ad un altro dovrebbe iniziarsi solo dove le C avranno raggiunto un valore $C + dC$; dovrebbero perciò potersi applicare alla trattazione del problema i concetti ed i metodi del calcolo delle probabilità.

Questo abbozzo di schema delle possibili cause del polimorfismo, nel caso di reticoli ionici, porta ad attribuire notevole importanza all'energia di accoppiamento, come sembrano confermare i risultati di Born-Mayer e di Mayer solo sulla stabilità relativa dei tipi NaCl e CsCl.

Il dinamismo delle trasformazioni polimorfe va pensato considerando le forze agenti sulle varie particelle come atte a fissarle in una certa posizione, costituendo una specie di barriera di potenziale; questo concetto consente di spiegare la lentezza delle trasformazioni, i fenomeni di isteresi, nonché l'esistenza di trasformazioni entro intervallo di temperatura. Fra queste vanno annoverate quelle dovute all'insorgere di rotazioni nei gruppi leptonici.

E' certo che tra le cause del polimorfismo non va solo considerata, come si è essenzialmente fatto fin ora, la variazione quantitativa delle forze di legame, ma anche la variazione qualitativa; su questa base sembra da interpretare il polimorfismo del carbonio in grafite e diamante.

Altra causa del polimorfismo va ricercata nella diversa struttura degli atomi nelle due fasi, come nelle trasformazioni magnetiche del Fe e del Ni.
