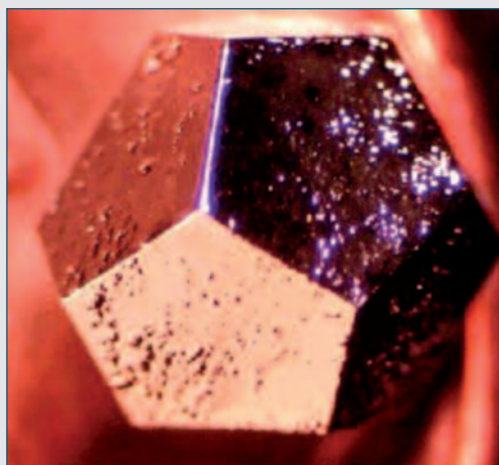




di Massimo Gazzano  
ISOE-CNR, Bologna  
gazzano@isof.cnr.it

## I QUASICRISTALLI

*Il premio Nobel per la Chimica è stato assegnato quest'anno all'israeliano Dan Shechtman, professore di Scienza dei Materiali al Technion Israel Institute of Technology, per la scoperta dei quasicristalli. Nei primi anni Ottanta, durante lo studio di leghe di alluminio solidificate rapidamente, scoprì una nuova fase: l'icosaedrica. Fu l'inizio dello studio dei cristalli quasi-periodici.*

**N**ei cristalli gli atomi o le molecole sono disposti in maniera regolarmente ordinata e periodica nelle tre dimensioni dello spazio. Lo studio della struttura dei cristalli utilizza il fenomeno della diffrazione, che si origina quando una radiazione elettromagnetica incontra un diaframma con fenditure di dimensioni vicine a quella lunghezza d'onda impiegata. I cristalli hanno distanze intermolecolari tali da essere gli opportuni diaframmi per i raggi X, per fasci di elettroni e neutroni. La sfida dei cristallografi è quella di determinare la struttura dei cristalli dall'esame dei corrispondenti diagrammi di diffrazione. L'ordine cristallino obbedisce a severe regole geometriche: la presenza di assi di simmetria di ordine 2, 3, 4 e 6 è permessa, mentre quella degli assi di ordine 5, 7 e superiori è proibita (alcuni esempi in Fig. 1a-e). Risulta quindi comprensibile come Dan Shechtman nel 1982, dopo l'osservazione dell'immagine di diffrazione ottenuta dal suo microscopio elettronico a trasmissione analizzando una lega di Al contenente Mn (Fig. 2), annotasse sul quaderno di laboratorio numerosi punti esclamativi a commento della presenza di un asse di simmetria proibito. Figure di diffrazione con assi di simmetria di ordine 5 o 10 erano già state osservate, ma la loro origine era dovuta alla presenza di geminati, ossia di più individui cristallini della stessa specie

uniti tra loro con orientazione definita. Il Prof. Shechtman dovette spendere molte parole per convincere la comunità scientifica che il materiale che aveva a mano non era geminato e aveva gli elementi di simmetria propri dell'icosaedro, poliedro formato da 20 facce triangolari con assi di simmetria di ordine 5. Si può quindi comprendere come i primi tentativi di pubblicazione dei risultati abbiano trovato molti ostacoli dovuti principalmente ad una comunità scientifica scettica e siano andati in stampa solo due anni più tardi [1]. In realtà Shechtman non sapeva come gli atomi fossero realmente disposti nella struttura che causava quelle figure di diffrazione inusuali, ma conoscenze da altre discipline vennero in suo aiuto.

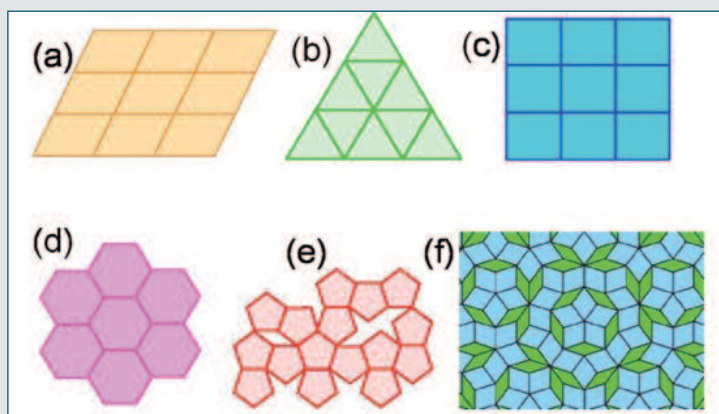


Fig. 1 - Rappresentazioni bidimensionali di figure geometriche ordinate e periodiche, sovrapponibili per traslazione, con assi di simmetria di ordine 2, 3, 4, 6, rispettivamente (a), (b), (c), (d); la presenza di una figura con asse di ordine 5 non permette la ricopertura per traslazione (e); mosaico di Penrose (f)

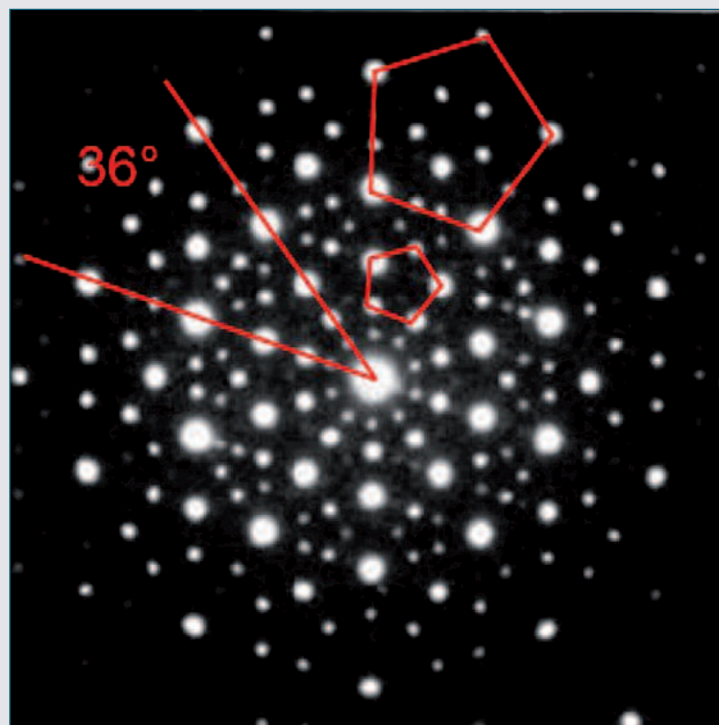


Fig. 2 - Figura di diffrazione di elettroni della lega Al-Mn presentata nell'articolo di Shechtman del 1984 [1]. Al centro è evidente la presenza di un asse di simmetria di ordine 10 perpendicolare al piano. Sono evidenziati il settore angolare ripetuto 10 volte e gruppi di riflessi ai vertici di pentagoni regolari

A partire dagli anni Sessanta i matematici avevano elaborato una serie di modelli di figure costituite da pochi elementi disposti in modo da costituire schemi ordinati, non sovrapponibili per semplice traslazione, i cosiddetti mosaici *non-periodici*. Disposizioni di questo tipo erano già note nel passato perché si trovano negli elementi decorativi di edifici del mondo arabo. In particolare R. Penrose trovò una delle soluzioni più eleganti, ottenendo il risultato con l'uso di due soli elementi, ad esempio un rombo sottile e uno largo (Fig. 1f). Il cristallografo A. Mackay, facendo passare un opportuno fascio di luce attraverso un reticolo su cui era impresso il mosaico di Penrose, ottenne una figura di diffrazione con asse di simmetria di ordine 10. La base teorica della scoperta di Shechtman venne subito formulata da D. Levine e P.J. Steinhardt [2], oggi inaspettatamente esclusi dal Premio Nobel. Essi, ipotizzando atomi disposti ai nodi di un mosaico di Penrose bi- e tri-dimensionale, definirono i quasicristalli come quel materiale che presenta un ordine a lungo raggio, evidenziato dalle figure di diffrazione, ma non ha periodicità traslazionale. I quasicristalli non vanno confusi con le strutture modulate incommensurabili che hanno distorsioni periodiche, con periodo non compatibile con quello della cella elementare; questi ultimi infatti mostrano gli usuali gruppi di simmetria puntuale permessi dalla periodicità tridimensionale. Nei diagrammi di fase il campo di esistenza dei quasicristalli è solitamente limitato ad una regione assai piccola. I primi quasicristalli erano metastabili e destinati a trasformarsi in cristalli dopo breve tempo. Successivamente sono stati individuati quasicristalli stabili in sistemi metallici contenenti tre o più elementi chimici, ma il loro studio comportava incertezze nella determinazione di quali specie occupavano le diverse posizioni atomiche all'interno della struttura. In tempi recenti sono state sintetizzate fasi quasicristalline stabili più semplici costituite da due soli elementi e approssimanti di quasicristalli [3]. Gli approssimanti sono fasi cristalline a composizione chimica molto vicina a quella dei quasicristalli per i quali rappresentano un ottimo modello della struttura atomica locale [4]. Possedendo anche ordine traslazionale, gli approssimanti possono però essere studiati con i metodi di indagine strutturale convenzionali e ad essi possono essere applicati tutti gli algoritmi usati abitualmente per la previsione delle proprietà chimico-fisiche dei materiali [5]. La modellazione dei quasicristalli richiede l'uso di superfici a 5 o 6 dimensioni e l'affinamento delle loro strutture ha un alto grado di complessità rendendo necessario un grande numero di osservazioni indipendenti. Siccome la distribuzione delle intensità difratte varia di diversi ordini di grandezza è necessario raccogliere i dati sperimentali a sorgenti di sincrotrone e/o di fasci neutronici in modo da avere una scala di intensità lineare in un ampio intervallo. Il grado di definizione che oggi si può dare alle strutture dei quasicristalli è pari di quella dei cristalli ovvero le proprietà fisiche dei quasicristalli possono essere comprese sulla base delle loro strutture atomiche. Anche la rappresentazione grafica deve adeguarsi alla complessità; normalmente sono descritti i gusci di coordinazione dei singoli atomi e poi per mezzo di solidi colorati si descrivono le compenetrazioni e gli assemblaggi tra essi (Fig. 3). Finora i pochi esempi di quasicristalli non metallici sono stati riportati per dendrimeri di cristalli

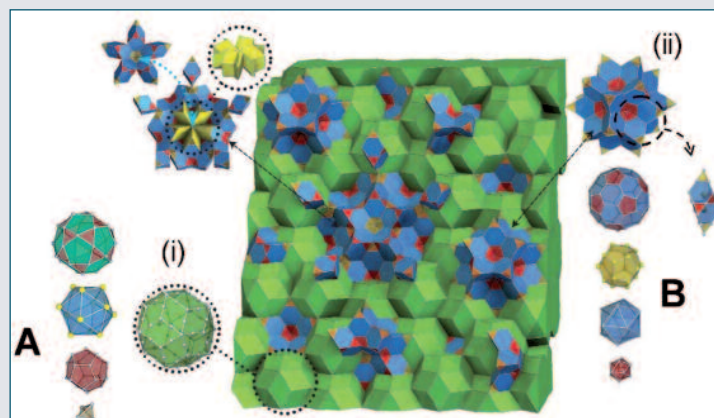


Fig. 3 - Sezione perpendicolare all'asse di ordine 5 del modello strutturale del quasicristallo icosaedrico  $\text{YbCd}_{5.7}$ . La struttura è formata per la maggior parte da atomi posti ai vertici e sugli spigoli di triacontaedri rombici(i) variamente compenetrati. Essi contengono 92 atomi disposti in sottogusci secondo le geometrie mostrate in A. Il poliedro stellato (ii) contiene al suo interno atomi disposti secondo sottogusci, di cui i primi quattro sono mostrati in B [6]

liquidi, per copolimeri a stella e per nanoparticelle autoassemblanti. Dobbiamo la scoperta del primo quasicristallo di origine naturale all'arguzia del cristallografo italiano Luca Bindi che, dopo aver passato in rassegna tutti i quasicristalli preparati in laboratorio, ha individuato il sistema Al-Cu-Metallo quello con più esempi. È andato quindi alla ricerca di reperti naturali che contenessero minerali con questi elementi. In un campione di roccia presente nel Museo di Storia Naturale dell'Università di Firenze, tra cristalli di khatyrkite  $(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2$  e cupalite  $(\text{Cu,Zn})\text{Al}$  ha trovato numerosi quasicristalli icosaedrici [7]. Questo risultato dimostra che i quasicristalli si possono anche formare spontaneamente e rimanere stabili per 'tempi geologici'. I quasicristalli metallici sono usualmente materiali duri ma fragili con proprietà di trasporto inusuali e superfici di energia molto basse. Il trasporto termico ed elettronico in materiali solidi è solitamente migliorato da fononi e onde di Bloch che si sviluppano come conseguenza della natura periodica dei cristalli. Nei quasicristalli l'assenza di tali modi di trasporto collettivi genera caratteristiche per certi versi più simili ai vetri che agli usuali cristalli. La bassa superficie di energia dei quasicristalli li rende resistenti alla corrosione e all'adesione e attribuisce loro bassi coefficienti di frizione. Per questo sono in corso di sperimentazione o sono già in uso in pentole antiaderenti, lame di rasoio, sottili aghi per microchirurgia, in parti di motori diesel, materiali anodici e in sistemi LED.

### Bibliografia

- [1] D. Shechtman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**, 1951.
- [2] D. Levine, P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**, 2477.
- [3] C. Pay-Gomez, S. Lidin, *Angewandte Chemie*, 2001, **40**, 4037.
- [4] A.I. Goldman, R.F. Kelton, *Reviews of Modern Physics*, 1993, **65**, 213.
- [5] M. De Boissieu *et al.*, *Nature Mater.*, 2007, **6**, 977.
- [6] H. Takakura *et al.*, *Nature Mater.*, 2007, **6**, 58.
- [7] L. Bindi *et al.*, *Science*, 2009, **324**, 1306.