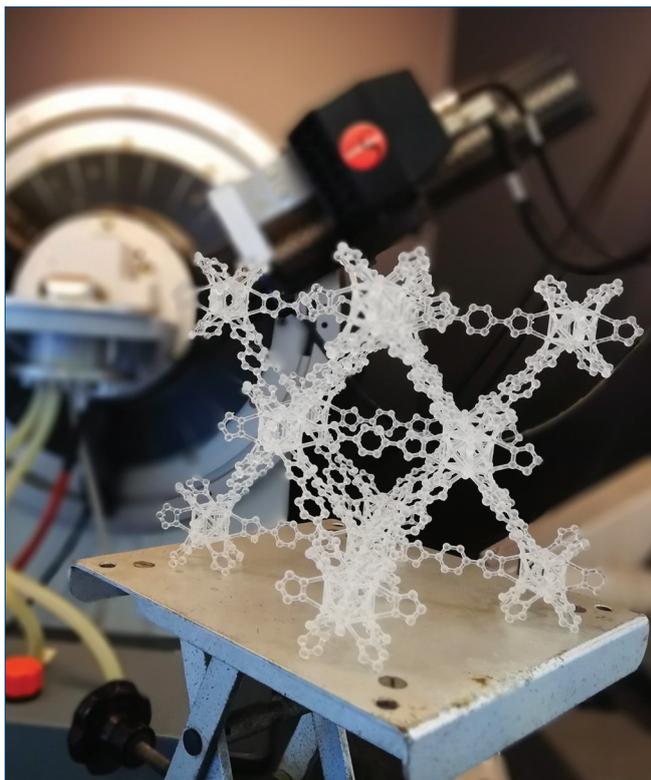


Piero Macchi

CRISTALLOGRAFIA, QUO VADIS? UNA SCIENZA ANTICA, UNA TECNOLOGIA MODERNA



La cristallografia è una scienza antica, i cui albori risalgono all'epoca in cui i cristalli naturali (minerali) erano i materiali avanzati. Gli antichi pensavano che fossero composti di acqua molto raffreddata. Infatti, *crystallos* significa *ghiaccio*, in greco antico.

Nella modernità, la cristallografia (termine coniato da Capeller nel 1723) è divenuta una scienza naturale, prevalentemente descrittiva. Ad esempio, Girolamo Cardano, matematico, medico e astronomo lombardo, riconobbe la simmetria dei cristalli di sale. Molto noti sono gli studi di Keplero sui cristalli di neve, riconosciuti in molteplici forme, ma con una comune simmetria. Grazie al microscopio di Hooke (XVII secolo), divennero possibili osservazioni più dettagliate, mentre fu un religioso francese, René-Just Haüy, verso la fine del XVIII secolo, a proporre l'idea che la regolarità esterna dei cristalli

fosse la conseguenza di un ordinamento periodico interno, introducendo il *reticolo cristallino*.

Infatti, i cristalli possono essere visti come solidi con *omogeneità* di tipo *periodico*, grazie alla ripetizione di unità con la stessa orientazione. Invece, i solidi amorfi (come i vetri) hanno *omogeneità* di tipo *statistico* (al pari di liquidi e gas): le unità si aggregano senza un'orientazione particolare. Questa distinzione è fondamentale per le proprietà dei solidi: anisotrope, anche marcatamente, quelle dei cristalli; isotrope, quelle dei solidi amorfi. Un classico esempio è la grafite, la cui conducibilità elettrica è elevata negli strati di carbonio che la compongono, ma debole perpendicolarmente ad essi. Invece, l'indice di rifrazione di un vetro non dipende dalla direzione da cui lo si osserva.

Nel XIX secolo, una scienza formale affiancò quella descrittiva nell'elaborazione della teoria delle simmetrie in sistemi periodici. In quest'epoca, sono rilevanti i contributi di Quintino Sella, ministro delle finanze del Regno d'Italia a più riprese tra il 1863 e il 1873. Oltre che politico e alpinista, Sella era geologo, autore di studi sia descrittivi che matematici e docente presso il Politecnico di Torino.

Un'enorme rivoluzione avvenne agli inizi del XX secolo, quando Laue e Bragg utilizzarono i raggi X, appena scoperti, per lo studio dei cristalli. Le radiazioni elettromagnetiche di energia elevata penetrano nella materia consentendo di scattare una *fotografia* della sua costituzione interna. Poiché la loro lunghezza d'onda è particolarmente corta, sono in grado di dettagliare oggetti anche più piccoli di un atomo. Molti pensano che il funzionamento sia simile all'uso medico dei raggi X. Tuttavia, radiografie e tomografie non forniscono immagini risolte a livello atomico o molecolare. I microscopi a raggi X sono penalizzati dalla mancanza di lenti che deviano la loro traiettoria per focalizzare un'immagine. I fotoni infatti non hanno una carica elettrostatica a differenza degli elettroni, deviati da campi magnetici nei microscopi elettronici.

Laue e Bragg, invece, diedero vita ad un metodo che possiamo definire il *microscopio incompleto*. I raggi X attraversano il campione e interagiscono con gli atomi (più precisamente, con gli elettroni), ma la lente per focalizzare i raggi a dare un'immagine è virtuale: un modello matematico costruito dalle intensità di diffrazione. Questa operazione è facilitata dai sistemi periodicamente omogenei, poiché essi accumulano la radiazione X in pochi punti, formando un reticolo di diffrazione, correlato a quello cristallino. La lente virtuale è più facile in questo caso e consente di caratterizzare la struttura interna del cristallo con una risoluzione addirittura sub-atomica.

Questo cambio di prospettiva, da una scienza descrittiva della morfologia dei cristalli ad una che indaga la struttura atomica della materia, ha avuto enorme successo e scosso la scienza tradizionale. Bragg, ad esempio, determinò la struttura di vari sali, tra cui il cloruro di sodio. La sorpresa fu di non trovare molecole di NaCl segregate all'interno di un cristallo, ma una distribuzione di ioni Na⁺ e Cl⁻, regolarmente spaziate a formare la ben nota struttura cubica. Non tutti la presero bene. Il chimico H.E. Armstrong, 15 anni dopo l'esperimento di Bragg, scrisse che l'ipotesi di non avere molecole di NaCl è "ripugnante per il buon senso". Con il tempo, tuttavia, la tecnica venne riconosciuta come attendibile e impiegata per alcune delle principali scoperte scientifiche. Una per tutte: la determinazione della struttura del DNA, una competizione che coinvolse molti scienziati poi insigniti del Nobel (Watson, Crick, Perutz, Wilkins e anche Pauling che era già laureato), e accompagnata da non poche polemiche sugli effettivi meriti.

In Italia, il primo laboratorio di diffrattometria di raggi X venne fondato agli inizi degli anni Venti del secolo scorso da Giuseppe Bruni, direttore dell'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano. In questo laboratorio, mosse i primi passi Giulio Natta, poi premio Nobel per la Chimica nel 1963. Molti altri laboratori sono sorti, per studi sperimentali e teorici, sia di tipo chimico-strutturale che biologico, e oggi si contano in Italia alcune centinaia di ricercatori operanti in ambito accademico e industriale.

Il successo delle tecniche diffrattometriche rappresentò un bivio per la cristallografia contemporanea. Da una parte, tornava in auge la scienza descrittiva, ora focalizzata sul contenuto di un cristallo e non più sul suo involucro. L'impatto fu enorme,

perché si cominciò a mettere nel contenitore "cristallo" qualunque oggetto (molecola) per studiare la disposizione dei suoi atomi. Lo scopo, almeno inizialmente, era contribuire allo sviluppo delle teorie sul legame chimico. La diffrazione, infatti, era un nettare per la strutturistica chimica, ma con il tempo ha ingabbiato la cristallografia, sempre più percepita come una tecnica e non una scienza. Lo scopo è divenuto dimostrare l'esistenza di un prodotto chimico, invece di indagare la sua struttura e la correlazione con le proprietà.

L'altro lato del bivio vide, invece, lo studio accurato delle caratteristiche di atomi e molecole congelate nel reticolo cristallino e l'ingegnerizzazione di proprietà classiche e non di un materiale, sfruttando proprio l'omogeneità periodica dei cristalli e l'interazione tra le molecole al suo interno. È in questo solco che meglio riconosciamo il collegamento tra la scienza cristallografia e la moderna tecnologia. Ed è con questa prospettiva, che alcuni studiosi hanno risposto all'invito di descrivere ambiti scientifici e tecnologici della cristallografia per questo numero de *La Chimica e l'Industria*. Per motivi di spazio, la rappresentazione non è esaustiva, ma fornisce alcuni esempi degli attuali sviluppi.

Nelle prossime pagine, si leggerà come l'impaccamento delle molecole del principio attivo di un farmaco sia fondamentale per la biodisponibilità e si vedrà che un cristallo offre non solo un modo (ancora tra i più efficaci) di determinare la struttura di una proteina, ma anche una sorta di nano-laboratorio dove testare le interazioni di una macromolecola. Si parlerà anche delle applicazioni di materiali polimerici, di natura organica o metallorganica. L'omogeneità periodica delle loro fasi cristalline o quasi-cristalline consente la progettazione di materiali nanoporosi regolari, che trovano molteplici applicazioni industriali. Non può mancare una presentazione di tecniche diffrattometriche presso grandi sorgenti di radiazione X che producono informazioni sulla variabilità della composizione chimica e strutturale nel tempo o nello spazio. Infine, si vedranno alcune applicazioni della cristallografia nell'ambito dell'elettronica e della spintronica, per la progettazione e la realizzazione di computer quantistici.

Da questi articoli, si capisce come vi sia ancora molto da scoprire e tanta conoscenza da applicare nell'ambito di quella cristallografia che vede il cristallo come un oggetto di studio e non come un mezzo per studiare molecole.