

CRISTALLOGRAFIA: la visione a raggi X

S. Galli
M. Moret
P. Roversi



2014: ANNO INTERNAZIONALE DELLA CRISTALLOGRAFIA

Cristallografia: la visione a raggi X

A cura di:

SIMONA GALLI, MASSIMO MORET, PIETRO ROVERSI



ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CRISTALLOGRAFIA

Cristallografia: la visione a raggi X

a cura di: Simona Galli, Massimo Moret, Pietro Roversi

Associazione Italiana di Cristallografia

Sede Sociale:

Via Ferrata, 1

27100 Pavia - Italia

www.cristallografia.org

Informazioni e contatti:

info@cristallografia.org

Zaccaria Editore

via Loggia dei Pisani, 15/19 - 80133 Napoli

© Copyright - Tutti i diritti sono riservati a norma di legge

Finito di stampare nel maggio 2014

ISBN 978-88-90456-16-9

Prefazione

L'ONU, l'Organizzazione delle Nazioni Unite, ha dichiarato il 2014 Anno Internazionale della Cristallografia. A differenza di precedenti celebrazioni che hanno riguardato campi del sapere noti a tutti - si pensi agli Anni Internazionali dell'Astronomia (2009) e della Chimica (2011) - la Cristallografia si prefigura come un'attività molto meno conosciuta, probabilmente del tutto sconosciuta, al grande pubblico.

Per i cristallografi di tutto il mondo questa è dunque una grande opportunità per schiudere a un vasto numero di persone questa branca del sapere che, come riconosciuto tra le motivazioni per l'assegnazione dell'Anno Internazionale, già a partire dal Medioevo ha contribuito significativamente al miglioramento delle conoscenze del mondo che ci circonda, non limitandosi ai solidi cristallini (su cui la cristallografia è focalizzata per sua natura).

Le celebrazioni del 2014 sono formalmente incentrate sul centenario della scoperta della diffrazione dei raggi X e, a distanza di pochi mesi, della subitanea nascita della cristallografia basata sulla diffrazione dei raggi X. In particolar modo, a seguito della scoperta della diffrazione dei raggi X, lo studio dei cristalli ha contribuito a incrementare notevolmente le nostre conoscenze: oltre che discipline più classiche come chimica, fisica e mineralogia, la cristallografia permea ambiti all'avanguardia come la scienza dei materiali, la microelettronica, le nano e biotecnologie. Come conseguenza, lo studio dei cristalli si ripercuote sempre più su molti aspetti concreti della vita quotidiana attraverso lo sviluppo di nuovi medicinali, materiali innovativi, dispositivi elettronici, *etc.*

In effetti, la cristallografia è una disciplina antica, ma tuttora ricca e trasversale; la professione del cristallografo è largamente diffusa tra biologi, chimici, fisici, mineralogisti e scienziati dei materiali, in rigoroso ordine alfabetico.

A testimonianza della trasversalità della cristallografia, il suo contributo a livello scientifico e tecnologico è stato ampiamente riconosciuto con l'assegnazione di ben 23 Premi Nobel dal 1901 ad oggi.

Questo progetto editoriale è nato con l'idea di raggiungere non solo il grande pubblico, ma anche e soprattutto le nuove generazioni, per il tramite degli insegnanti delle scuole secondarie di secondo grado, con la speranza di trasmettere ai giovani, oltre che le nostre conoscenze, anche la passione per lo studio di questa materia e, più in generale, delle materie scientifiche, forti del fatto che l'ambiente dei cristallografi e dei crescitori di cristalli è decisamente multidisciplinare in termini di competenze scientifiche. Purtroppo, i programmi di studio delle scuole affrontano solo raramente aspetti inerenti il mondo dei cristalli. Mentre questi misteriosi oggetti ci circondano senza che ce ne rendiamo conto, lo studio dei solidi cristallini è un'attività che accompagna l'umanità da millenni e ha contribuito sia al benessere materiale, sia allo sviluppo del ragionamento astratto.

Il testo che proponiamo non è facilmente classificabile come divulgativo o introduttivo allo studio dei cristalli, poiché gli argomenti trattati possono risultare impegnativi per i

non addetti ai lavori. Allo stesso tempo, tuttavia, cerca di fornire un'ampia panoramica del mondo dei cristalli, caratterizzato da trasversalità e rilevanza in molti ambiti scientifici, tecnologici e culturali.

Nel panorama librario italiano esistono pochi testi divulgativi o introduttivi alla cristallografia, solitamente limitati ai minerali. Tra i testi ormai scomparsi da decenni dai cataloghi italiani, vi è la traduzione italiana di *Crystals and crystal growing*, di Alan Holden e Phylis Singer, pubblicato da Einaudi nel 1962 e successivamente riproposto in due volumetti intitolati *La coltivazione dei cristalli* e *La struttura dei cristalli* negli anni 1968-69 ad opera dell'editore Zanichelli. Un altro esempio è fornito dal volume curato dal collega Carlo Maria Gramaccioli, *Il meraviglioso mondo dei cristalli*, pubblicato da Edizioni Calderini nel 1986. Attualmente, sono disponibili diversi volumi riguardanti minerali e rocce, nonché molti testi sulla cristalloterapia ma sembra essere totalmente assente un valido sostituto dei testi di Holden e Gramaccioli. Il presente sforzo dell'Associazione Italiana di Cristallografia vuole colmare, almeno parzialmente, questa lacuna.

Il titolo di questo libro, *Cristallografia: la visione a raggi X*, evoca gli straordinari poteri dei supereroi dei fumetti, oppure la pubblicità dei famosi occhiali per vedere attraverso gli indumenti. Incidentalmente, Superman perdeva totalmente i suoi superpoteri in presenza dei cristalli di *kryptonite*. Ovviamente, la cristallografia basata sulla diffrazione di raggi X, ma anche di neutroni ed elettroni, non è nulla di tutto ciò: come viene descritto nel libro, è una disciplina scientifica solidamente basata sulle conoscenze raggiunte dalla fisica moderna. I notevoli risultati conseguiti negli ultimi 100 anni sono stati ottenuti attraverso un lavoro metodico e incessante, iniziato dai pionieri dei secoli scorsi (Stenone, Haüy, Pasteur e tanti altri con cui il lettore farà conoscenza leggendo il libro), proseguito con il grosso balzo in avanti avvenuto nel 1912 e non ancora conclusosi.

Oltre a rendere più chiaro cosa si intende con il termine *cristallo*, lo scopo principale del libro è stimolare le nuove generazioni all'osservazione del mondo che ci circonda e alla sperimentazione diretta. Molto tempo viene ormai speso da tutti noi con strumenti digitali e interfacce virtuali, spesso invasive al punto da non lasciare spazio alcuno alla nostra creatività. Lo studio dei cristalli, inclusa la loro manipolazione e preparazione, può essere considerato un valido approccio per sviluppare una maggiore consapevolezza e capacità di osservazione del mondo in cui viviamo. A questo proposito, il testo contiene Capitoli di introduzione storica, di fondamenti della cristallografia e della crescita dei cristalli e, infine, suggerimenti per esperienze pratiche da effettuare in laboratorio o a casa propria. La speranza è che risulti piacevole, fruibile e utile a un gran numero di persone. Buona lettura!

I curatori, Simona Galli, Massimo Moret, Pietro Roversi

Il presidente dell'Associazione Italiana di Cristallografia, Michele Saviano

La coordinatrice italiana per l'Anno Internazionale della Cristallografia, Alessia Bacchi

Como, Milano, Oxford, Bari, Parma

16 aprile 2014

Ringraziamenti

Come il Lettore potrà immaginare, quest'opera ha visto la luce anche grazie ai contributi, di diversa natura, che ciascuno dei tre autori ha ricevuto da amici, colleghi e collaboratori. Quale segno di riconoscimento per l'aiuto profuso, gli autori vogliono menzionare qui esplicitamente: Nicola Abrescia e Nicole Zitzmann, per la loro ospitalità nei rispettivi laboratori; Daniel Badía Martínez, per molte figure che compaiono nel libro e per la creazione della piovra e del panda dei cristalli; Chiara Marchionni, Chiara Massera, Giancarlo Tangari e Raffaella Toncelli, per la lettura e la correzione dell'intero manoscritto; Luigi De Colibus, per utili discussioni e per aver donato due figure; Kevin Cowtan, per i programmi con i quali si sono effettuate le trasformate di Fourier bidimensionali; Gary Snapper, per l'assiduo supporto morale e materiale; Antonio Scordia, per il continuo incitamento e per aver letto, più volte, diversi capitoli di questo libro; Kenneth Libbrecht, per l'accesso alle immagini dei fiocchi di neve; Luca De Luca, per il prezioso aiuto nella fase di impaginazione e di preparazione alla stampa.

Indice

1	I cristalli e l'umanità (M. Moret)	1
1.1	I cristalli nei tempi antichi	2
1.2	I cristalli nel Medioevo: un approccio empirico	3
1.3	Le prime ipotesi razionali sui cristalli: dall'Illuminismo al XIX secolo	5
1.4	La scienza e la tecnologia della crescita dei cristalli nel XX secolo	13
2	I cristalli sono solidi speciali (P. Roversi, S. Galli)	15
2.1	Un cristallo non è un plasma	15
2.2	Un cristallo non è un gas	16
2.2.1	La diffusione dei raggi X dipende dalla struttura della materia	17
2.3	Un cristallo non è un liquido	19
2.4	Un cristallo non è un solido amorfo	20
2.5	I cristalli diffrangono i raggi X	22
2.6	Un cristallo 2D è un solido speciale	22
2.7	Elementi di simmetria	24
2.7.1	Rotazione e asse di rotazione	25
2.7.2	Riflessione e piano di riflessione	26
2.7.3	Inversione e centro di inversione	26
2.7.4	Rotoinversione	27
2.8	Operazioni ed elementi di simmetria spaziale	28
2.8.1	Rototraslazione e asse di rototraslazione	28
2.8.2	Scorrimento e piano con scorrimento	28
2.8.3	Le simmetrie dei cristalli 2D	29
2.9	Un cristallo 3D è un solido ancora più speciale	30
2.10	Per descrivere un cristallo basta la sua cella unitaria	31
2.11	Primitivo o centrato?	32
2.12	Classificazione dei cristalli per simmetria	33
2.12.1	Simmetrie micro- e macro-scopiche	33
2.13	Piani reticolari e indici di Miller	34
3	I cristalli e i raggi X (P. Roversi, S. Galli)	37
3.1	I cristalli e i raggi X	37
3.2	La radiazione elettromagnetica è un'onda	39
3.3	Un'onda ha un'ampiezza e una fase	40
3.4	La diffusione elastica della radiazione	41
3.5	Diffusione e interferenza	41

3.6	Diffusione e visione: le lenti	42
3.7	Perché usare cristalli per studiare molecole?	43
3.8	I cristalli molecolari: un male necessario?	43
3.9	Diffrazione, ossia diffusione da oggetti periodici	44
3.10	Diffrazione di raggi X da un cristallo	45
3.11	La legge di Bragg	45
3.12	Piani e indici di Miller	47
3.13	Registrare con le onde: l'analisi di Fourier	47
3.14	Dipingere con le onde: la sintesi di Fourier	48
3.15	Ascoltare i cristalli	51
4	La nascita della diffrazione di raggi X (S. Galli)	54
4.1	Introduzione	54
4.2	La nascita del termine diffrazione	54
4.3	I primi passi verso la scoperta dei misteriosi raggi X	57
4.4	La scoperta dei misteriosi raggi X	58
4.5	I primi passi verso la scoperta della diffrazione di raggi X	62
4.6	La scoperta della diffrazione di raggi X	63
4.7	La prima determinazione della struttura di un cristallo	68
4.8	La nascita della diffrazione di raggi X da polveri cristalline	72
4.9	La scoperta della radiazione di sincrotrone	78
5	I ferri del mestiere (P. Roversi, S. Galli)	84
5.1	Tra scienza e artigianato	84
5.1.1	Cristallo - maneggiare con cura	84
5.1.2	L'antigelo nei cristalli	87
5.1.3	Centrare il cristallo (e non il cristallografo) nei raggi X	88
5.1.4	Click! Clack! Whirrrrr!	91
5.2	Trattamento dei dati	92
5.2.1	Indicizzazione	93
5.2.2	Integrazione	94
5.2.3	Scalatura	95
5.2.4	Sintesi di Fourier della densità elettronica	96
5.2.5	Primi indizi strutturali: la funzione di Patterson	97
5.3	Come trovare le fasi	99
5.3.1	I metodi diretti	99
5.3.2	La sostituzione isomorfa	100
5.3.2.1	Le origini del metodo di sostituzione isomorfa	100
5.3.2.2	La sostituzione isomorfa e le prime strutture di macromolecole	101
5.3.3	La diffrazione anomala	101
5.3.4	La sostituzione molecolare	102
5.3.5	Le fasi importano più delle ampiezze	102
5.4	Unire i puntini, completare il puzzle	103
5.5	Il modello del cristallo	106
5.6	Raffinamento del modello	106
5.7	Validazione e deposizione del modello	109

6 Scoperte e applicazioni mediante la diffrazione di raggi X (S. Galli)	111
6.1 Scoperte scientifiche che coinvolgono la diffrazione di raggi X	111
6.1.1 La struttura di emoglobina e mioglobina	112
6.1.2 La struttura della penicillina	113
6.1.3 La struttura di un centro fotoreattivo	115
6.2 Applicazioni che coinvolgono la diffrazione di raggi X	116
6.2.1 L'industria farmaceutica	117
6.2.2 L'industria di pigmenti, coloranti e vernici	122
6.2.3 L'industria dei cementi	126
6.2.4 Lo studio e la salvaguardia del patrimonio artistico e culturale . . .	126
6.2.5 L'ambito mineralogico	131
6.2.6 L'ambito forense	133
6.2.7 I laboratori di una Dogana	135
6.2.8 Il pianeta Marte	136
7 Come crescono i cristalli? (M. Moret)	137
7.1 Le forme dei cristalli	137
7.2 Le molecole chirali e la morfologia dei cristalli	143
7.3 La sfaldatura dei cristalli	146
7.4 Le figure di corrosione	150
7.5 Le soluzioni e la crescita dei cristalli	151
7.6 I meccanismi di crescita dei cristalli	161
7.7 Additivi e impurezze nella crescita dei cristalli	179
8 Crescere i cristalli (M. Moret)	184
8.1 La crescita dei cristalli da soluzioni acquose	184
8.1.1 La preparazione delle soluzioni sature	185
8.1.2 La preparazione delle soluzioni soprasature	186
8.1.3 La preparazione dei germi cristallini	187
8.1.4 Il metodo di crescita con la soluzione soprasatura	189
8.1.5 Il metodo di crescita con l'evaporazione isoterma del solvente . . .	189
8.1.6 Alcune considerazioni finali	190
8.1.7 Norme di sicurezza	191
8.2 Dieci metodiche per la crescita di cristalli	193
8.2.1 Ricetta no. 1: solfato di potassio e alluminio dodecaidrato	193
8.2.2 Ricetta no. 2: solfato di rame(II) pentaidrato	196
8.2.3 Ricetta no. 3: solfato di magnesio eptaidrato	199
8.2.4 Ricetta no. 4: tartrato di sodio e potassio tetraidrato	200
8.2.5 Ricetta no. 5: cloruro di sodio	202
8.2.6 Ricetta no. 6: saccarosio	205
8.2.7 Ricetta no. 7: β -alanina	207
8.2.8 Ricetta no. 8: idrogenoftalato di potassio	209
8.2.9 Ricetta no. 9: solfato di potassio	211
8.2.10 Ricetta no. 10: diidrogenofosfato di potassio	214

Appendice A: per i più curiosi e impavidi (P. Roversi)	216
A.1 Interferenza di onde diffuse da due punti	216
A.2 La condizione di von Laue	218
A.2.1 Il reticolo reciproco	218
A.2.2 La costruzione di Ewald	219
A.3 Se periodizzi, perdi.	221
Appendice B: poliedri da ritagliare e incollare (M. Moret)	222
Appendice C: siti web	228
Bibliografia	230
Indice analitico	236

Capitolo 1

I cristalli e l'umanità

(M. Moret)

Non vi è libro dedicato ai cristalli che non sottolinei la forte attrazione che essi esercitano da sempre su quasi tutte le persone. La loro lucentezza e trasparenza, il colore intrinseco o i giochi di colore dovuti alla rifrazione della luce, le facce piane associate a una simmetria interna spesso elevata, donano ai cristalli un fascino particolare. Considerato che circa il 90% della materia allo stato solido si presenta in forma cristallina, è evidente quanto sia probabile imbattersi in un cristallo, spesso senza rendersene conto. Senza anticipare i contenuti del Capitolo 2, si può affermare che i cristalli sono oggetti speciali, caratterizzati dalla ripetizione periodica nello spazio di un'unità fondamentale basata su atomi, ioni o molecole.

Anche se di forma irregolare, i cristalli sono facilmente visibili in alcune rocce (ad esempio il granito) oppure nei metalli, a occhio nudo o con l'ausilio di una lente di ingrandimento. In questi due casi i cristalli sono cresciuti a stretto contatto con altri individui che impediscono vicendevolmente uno sviluppo indisturbato; al contrario, in assenza di tali interazioni, si otterrebbero cristalli poliedrici facilmente riconoscibili per la loro simmetria. I cristalli sono sicuramente uno degli esempi più evidenti ed esteticamente appaganti del ruolo ricoperto dalla simmetria nei fenomeni naturali. Infatti, al di là della trattazione formale e matematicamente rigorosa utilizzata per descrivere la struttura e le proprietà fisiche dei solidi cristallini, anche i non esperti riconoscono intuitivamente e apprezzano la simmetria dei cristalli.

Prima di procedere a una descrizione dei fenomeni di diffrazione di raggi X, che hanno dato vita alla cristallografia moderna, celebrata a livello internazionale nel 2014,¹ e a fornire alcune nozioni di base sui meccanismi di crescita dei cristalli, verrà richiamato brevemente l'affascinante cammino che l'umanità ha percorso negli ultimi millenni in compagnia dei cristalli [1] [2].²

¹Si vedano i siti dell'Associazione Italiana di Cristallografia (<http://www.cristallografia.org>) e dell'Unione Internazionale di Cristallografia (<http://www.iucr2014.org>).

²Questo Capitolo introduttivo fa ampiamente riferimento alle ricerche storiche condotte dal Prof. Hans J. Scheel, dell'Istituto Federale Svizzero di Losanna, Svizzera.

1.1 I cristalli nei tempi antichi

Fino al XIX secolo, l'interesse per i cristalli era legato quasi esclusivamente al loro utilizzo come pietre preziose. Oggigiorno i cristalli hanno, invece, una sempre maggiore rilevanza nella vita quotidiana, trovandosi alla base di dispositivi elettronici, materiali strutturali, leghe metalliche, pigmenti per vernici, alimenti (basta pensare al sale da cucina e allo zucchero da tavola), farmaci, detergenti, *etc.* (si veda il Capitolo 6).

Le antiche civiltà preistoriche e protostoriche sono state spesso denominate in base al materiale, in buona parte cristallino, utilizzato per costruire utensili (ad esempio per cacciare gli animali di grossa taglia): abbiamo così l'età della pietra, in cui i materiali litici (ossia le rocce, almeno in parte contenenti minerali cristallizzati) hanno rivestito un ruolo fondamentale per fornire il cibo alle popolazioni umane. Successivamente, la tecnologia ha compiuto progressi sufficienti a produrre attrezzi basati su metalli o leghe in forma policristallina,³ dando luogo all'età del bronzo e del ferro, in ordine crescente di complessità delle procedure metallurgiche necessarie a ottenere il materiale da forgiare. La ricerca dei minerali adatti all'estrazione del metallo e le procedure chimiche necessarie all'ottenimento del metallo fuso hanno richiesto sicuramente profonde conoscenze, a quei tempi puramente empiriche, di geologia e chimica. La notevole differenza tra manufatti litici e metallici risiede, per questi ultimi, nella necessità di intervenire in tutti i passaggi richiesti dalla lavorazione dei minerali con l'ausilio del fuoco, non limitandosi alla sola lavorazione manuale finale.

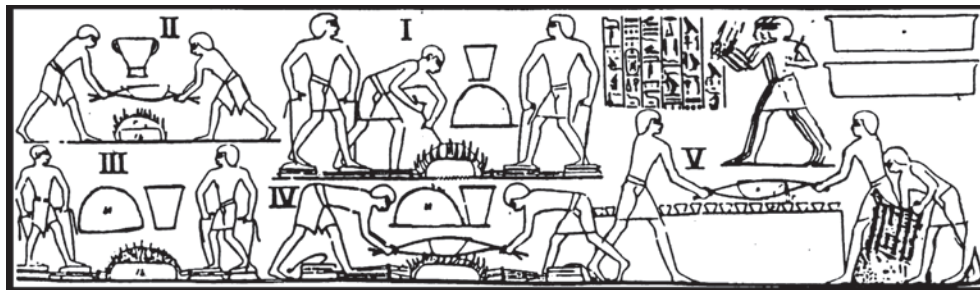


Figura 1.1: Pittura murale raffigurante la fusione di due porte in bronzo per il tempio di Amun presso Karnak (dalla tomba di Rekhmire a Tebe, gran visir del faraone Tuthmosis III, XVIII dinastia, circa 1460 a.C.). La pittura mostra, fuori campo, il trasporto di carbone e un lingotto di rame, al punto I la preparazione del fuoco mediante aria forzata con mantici, al punto II la posa della copertura, al punto III la copertura del crogiolo con carbone, seguita dal sollevamento del crogiolo stesso (IV) e dalla gettata del metallo fuso nello stampo (V).

In Figura 1.1 viene riportata la procedura di fusione di metalli così come è stata raffigurata in una tomba dell'antica Tebe (*ca.* 1460 a.C.). La sequenza completa di operazioni comporta la distruzione dei cristalli del minerale di partenza e la cristallizzazione in seguito a raffreddamento del metallo fuso. Anche le successive fasi della lavorazione (forgiatura,

³Come si vedrà nel Capitolo 7, pagina 162, un solido policristallino, al contrario di un cristallo singolo, è composto da due o più, spesso moltissimi, individui cristallini.

tempra e ricottura) determinano le proprietà finali del manufatto, agendo sulle caratteristiche dei cristalli componenti il metallo. Inevitabilmente, i processi di fusione, dissoluzione o reazione chimica e di successiva (ri)cristallizzazione coinvolgevano diverse sostanze in forma cristallina.

L'uso controllato del fuoco consentì, ancor prima che la produzione di manufatti metallici, la nascita dell'industria della ceramica, attraverso la trasformazione in vasellame dell'argilla mediante la sua conversione in microcristalli aciculari di mullite (un silicato di alluminio). Quindi l'età del bronzo data circa 4000 anni fa, mentre la produzione di materiali ceramici risale a circa 15.000 anni a.C.

Sempre in termini di tecnologie legate all'utilizzo o alla produzione di sostanze in forma cristallina, va sicuramente ricordata per la sua rilevanza economica e sociale la produzione di sale comune (cloruro di sodio) attraverso la sua cristallizzazione dall'acqua di mare per lenta evaporazione dell'acqua, ovvero del solvente, che porta in tempi successivi alla cristallizzazione frazionata dei principali componenti salini dell'acqua marina (oltre agli ioni sodio e cloruro sono rilevanti magnesio, calcio, potassio, solfato e idrogenocarbonato). La tecnologia utilizzata nelle saline, congiuntamente alla produzione di ceramica, va annoverata tra quelle più antiche adottate dall'umanità per la trasformazione dei materiali attraverso processi di cristallizzazione.

La comprensione della vera natura dei cristalli, come si può intuire, è stata lenta, attraverso un difficile processo durato almeno i 2000 anni che ci separano dall'antica civiltà greca. Purtroppo, la filosofia degli atomisti greci Leucippo e Democrito (VI-V secolo a.C.) perse la battaglia contro il pensiero platonico che introdusse, attraverso quattro dei **solidi platonici**, la descrizione delle qualità fondamentali della materia (tetraedro = *fuoco*; cubo = *terra*; ottaedro = *aria*; icosaedro = *acqua*). Da qui il tentativo fallimentare di descrivere, ad esempio, la formazione dei cristalli trasparenti in termini dei quattro elementi citati e delle proprietà *caldo-umido-freddo-secco*. La presunta possibilità di trasformare un materiale in un altro in base alla mescolanza dei quattro elementi fu successivamente accolta e amplificata dall'**alchimia**.

Il faticoso processo di costruzione e adozione del **metodo scientifico** nel corso dei secoli ha risolto l'enigma della natura ultima dei cristalli solo 100 anni fa, con la scoperta della diffrazione di raggi X da parte dei cristalli nel 1912 ad opera di Max von Laue e dei suoi collaboratori.⁴

1.2 I cristalli nel Medioevo: un approccio empirico

In seguito alla decadenza del mondo ellenico e a partire dal nascente impero romano, la visione del mondo cambiò gradualmente; in particolare, i filosofi romani, arabi e del mondo germanico integrarono l'approccio greco, caratterizzato quasi esclusivamente da osservazione e meditazione, con un forte interesse per la parte sperimentale. Già Plinio il Vecchio, nel 77 dopo Cristo, riporta nella *Naturalis Historia* la purificazione e cristallizzazione del vetriolo azzurro (solfato di rame(II) pentaidrato, vedi Ricetta no. 2 nel Capitolo 8) e di altri sali. Nel millennio successivo non vi fu alcun progresso tangibile nella scienza dei cristalli nonostante, intorno al XII secolo, alcuni alchimisti avessero già messo a punto e descritto operazioni di laboratorio quali la sublimazione e la distillazione.

⁴Una descrizione più esaustiva della scoperta dei raggi X viene fornita nel Capitolo 4.

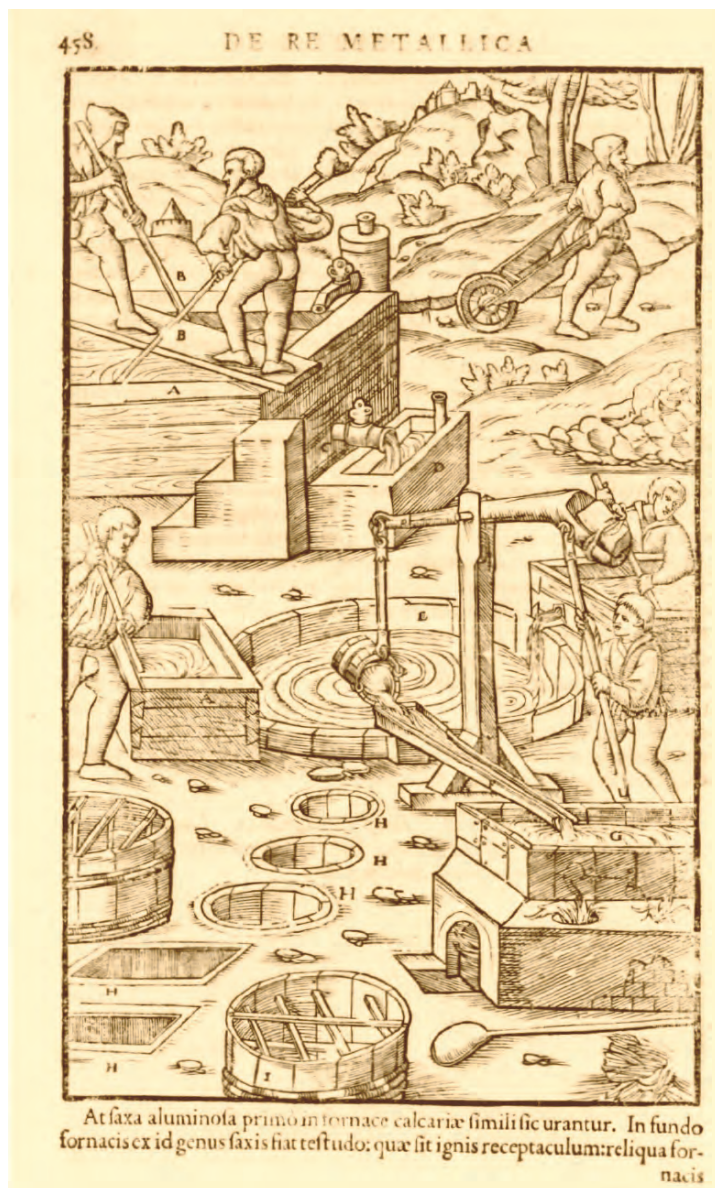


Figura 1.2: Incisione da *De Re Metallica* di G. Agricola raffigurante l'estrazione e cristallizzazione dell'allume di potassio. In alto a sinistra viene rappresentata la fase estrattiva mediante dissoluzione (A); al centro è raffigurato il trasferimento della soluzione del sale dal bagno di raccolta (L) al concentratore riscaldato (G) per evaporare parte dell'acqua. Infine, la soluzione calda e concentrata viene raffreddata e resa soprasatura per indurre la cristallizzazione del prodotto (H) (da Biblioteca digitale Gallica, gallica.bnf.fr, a cura della Bibliothèque Nationale de France).

Una figura intellettuale eccezionale a cavallo tra basso Medioevo e Rinascimento fu sicuramente il medico tedesco Georg Bauer, noto con il nome latino Georgius Agricola, nato nel 1494 in Sassonia. La sua professione lo portò a visitare alcuni distretti minerari. A seguito di questa esperienza, pubblicò [3] le conoscenze degli antichi Greci e Romani riguardo ai minerali e alla loro estrazione, e fu il primo a iniziare una classificazione sistematica dei minerali noti ai tempi. Inoltre, descrisse i processi per la produzione mediante cristallizzazione del sale comune, del salnitro (nitrato di potassio), dell'allume di potassio (solfato di potassio e alluminio dodecaidrato, vedi Figura 1.2 e Ricetta no. 1) e di altri sali.

Mentre parte del patrimonio di conoscenze scientifiche e tecnologiche è stato tramandato o acquisito dagli alchimisti, e questo va loro riconosciuto, l'approccio basato sui quattro elementi della filosofia platonica, unitamente alle forti resistenze opposte inizialmente dalla chiesa cattolica all'introduzione del pensiero scientifico, ha notevolmente ritardato il processo di comprensione su basi scientifiche dei cristalli (e degli altri aspetti del mondo fisico). Nel periodo conclusivo del Medioevo, la preparazione di diversi sali mediante ricristallizzazione era una pratica tecnologica acquisita. Al contrario, la comprensione dei fenomeni naturali o a seguito di intervento umano che portano alla cristallizzazione, oltre che la natura chimica e la struttura dei cristalli, erano ancora molto vaghi. A livello di conoscenza chimica erano noti diversi elementi metallici e non metallici (ad esempio lo zolfo) così come la formazione e decomposizione del cinabro (solfuro di mercurio(II)). I primi tentativi di soppiantare la vecchia teoria greca dei quattro elementi (ad esempio grazie al lavoro di Agricola e, più tardi, di Robert Boyle, filosofo naturale, chimico e fisico [4]) non riuscirono a rompere la cortina di antiche credenze e superstizioni, alcune delle quali sopravvivono ancor oggi (si veda ad esempio la cristalloterapia). Per arrivare ad una descrizione scientifica dei cristalli, che necessita di vaste conoscenze di chimica, fisica, mineralogia e cristallografia, si è dovuto attendere ulteriori tre secoli affinché la maturazione di una visione scientifica del mondo in cui viviamo arrivasse a fornire gli strumenti necessari.

1.3 Le prime ipotesi razionali sui cristalli: dall'Illuminismo al XIX secolo

Molti fenomeni sociali, economici e culturali contribuirono, dalla seconda metà del XV secolo, ad accelerare lo sviluppo scientifico: l'invenzione della stampa a caratteri mobili (Johannes Gutenberg, 1455), i viaggi di esplorazione e la conquista di altri continenti (Cristoforo Colombo, 1492), la riduzione del potere della chiesa cattolica a seguito della riforma protestante e il conseguente trasferimento di conoscenze dai monasteri alle nascenti università. Questo portò, durante il Rinascimento e l'Illuminismo, all'attività di numerosi scienziati di grandissimo livello e ampi interessi: i matematici Johannes Kepler (Keplero) e René Descartes (Cartesio), gli anatomisti Niels Stensen (Stenone) e Caspar Bartholin (Bartolino), il medico Johann Heinrich Hottinger e altri posero, nei secoli XVII e XVIII, i fondamenti della cristallografia e della comprensione della formazione dei cristalli [5][6].⁵

L'introduzione di un nuovo modo di studiare la realtà basato sul metodo scientifico prevedeva non la pura speculazione della filosofia scolastica, bensì empirismo, osservazione

⁵I testi di C. Hammond e A. Authier contengono numerose note biografiche dei pionieri della scienza dei cristalli.

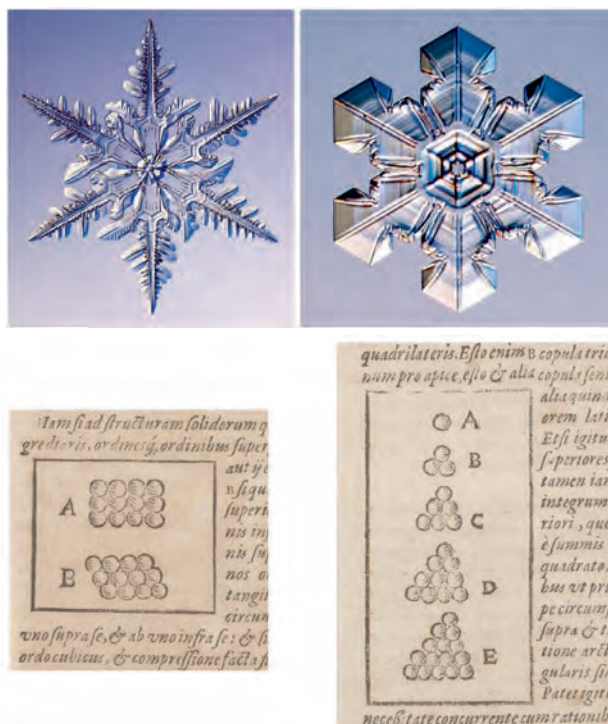


Figura 1.3: In alto: fiocchi di neve al microscopio ottico (immagini riprodotte con il permesso di Kenneth G. Libbrecht, Caltech, Pasadena, California, Stati Uniti. Il sito <http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals> contiene informazioni storiche e scientifiche nonché immagini relative ai fiocchi di neve). In basso a sinistra: l'impacchettamento di sfere secondo una disposizione cubica (A) o esagonale (B) previsto da Keplero; a destra: l'aggancio successivo di sfere durante la crescita di un cristallo.

sperimentale e metodo induttivo. Ad esempio, la morfologia esterna dei cristalli, la caratteristica che li rende così diversi e attraenti rispetto alle altre forme con cui si presenta la materia condensata, era stata descritta e rappresentata graficamente già da tempo, ma senza riuscire a darne una interpretazione soddisfacente.

Keplero, nel 1611 [7], fu il primo a postulare una correlazione tra morfologia esterna e struttura interna.⁶ Lo studio di Keplero dei fiocchi di neve (Figura 1.3 in alto) portò il matematico a formulare l'idea dell'**impacchettamento esagonale compatto** di sfere (Figura 1.3 in basso a sinistra, B) in contrasto con l'**impacchettamento cubico compatto** (Figura 1.3 in basso a sinistra, A). A seguito di questo risultato, Keplero propose la congettura matematica che porta il suo nome: non vi sono modi più efficienti nell'occupazione dello spazio con sfere rispetto ai due impacchettamenti citati (la dimostrazione formale della congettura non è ancora stata ultimata). Lo studio teorico dell'impacchettamento di sfere nello spazio tridimensionale ha avuto un ruolo fondamentale per lo sviluppo della

⁶Il termine struttura cristallina denota la disposizione ordinata e periodica nello spazio di atomi, ioni o molecole.

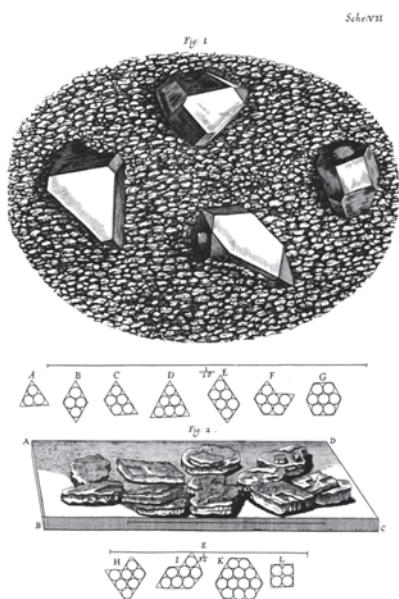


Figura 1.4: Illustrazione tratta da *Micrographia* di R. Hooke (1665). In alto: cristalli presenti in un frammento di selce; in basso: cristalli da un campione di urina. I modelli da A a L rappresentano impacchettamenti di sfere come ipotesi di strutture cristalline.

strutturistica chimica [8]. Altrettanto dirompente fu la proposta di Keplero che i cristalli si accrescono per aggiunte successive di particelle sulla superficie delle facce che li delimitano (il concetto verrà ripreso anche da Stenone) (Figura 1.3 in basso a destra, da A a E): queste due idee rappresentano storicamente i primi modelli razionali noti della **struttura cristallina** e dei **meccanismi di crescita** dei cristalli. Non pago di questi importanti risultati, Keplero spiegò anche la formazione dei fiocchi di neve tramite la condensazione dell'umidità presente nell'aria.

Il concetto di impacchettamento di sfere è stato esteso nel 1665 da Robert Hooke ai cristalli con morfologia ottaedrica (allume di potassio) e cubica (sale comune), ai “vetrioli” (solfati idrati di metalli di transizione), al salnitro e al quarzo [9] (Figura 1.4). In tempi recenti, sono state osservate disposizioni di oggetti sferici o sferoidali (come alcune molecole di virus) nello spazio, del tutto simili a quelle postulate dai pionieri citati. A titolo di esempio, nella Figura 1.5 è riportata l'immagine al microscopio elettronico di sfere micrometriche del polimero polimetilmetacrilato, che mostrano principalmente zone disordinate e senza coerenza spaziale sulle lunghe distanze; in alcune zone si osservano tuttavia disposizioni con maglie esagonali o quadrate delle sfere di polimero. Nel 1690, Christiaan Huygens tentò di spiegare la sfaldatura (per una breve discussione sul fenomeno della sfaldatura si vedano la pagina 146 e seguenti) dei cristalli di spato d'Islanda (una varietà molto limpida di calcite) immaginando un impacchettamento di particelle sferoidali schiacciate, sottolineando peraltro la carenza di conoscenza chimica intrinseca in tale modello. Altri possibili arrangiamenti strutturali nei cristalli vennero postulati nel 1669 da Rasmus Bartholin tramite cubi, romboedri e altri poliedri che corrispondevano all'abito cristallino idealizzato.

Furono però Torbern Olof Bergman (1773) e il più noto abate René Just Haüy (1784) a dimostrare la validità di questa idea [10]. Haüy intuì la possibilità di costruire i poliedri

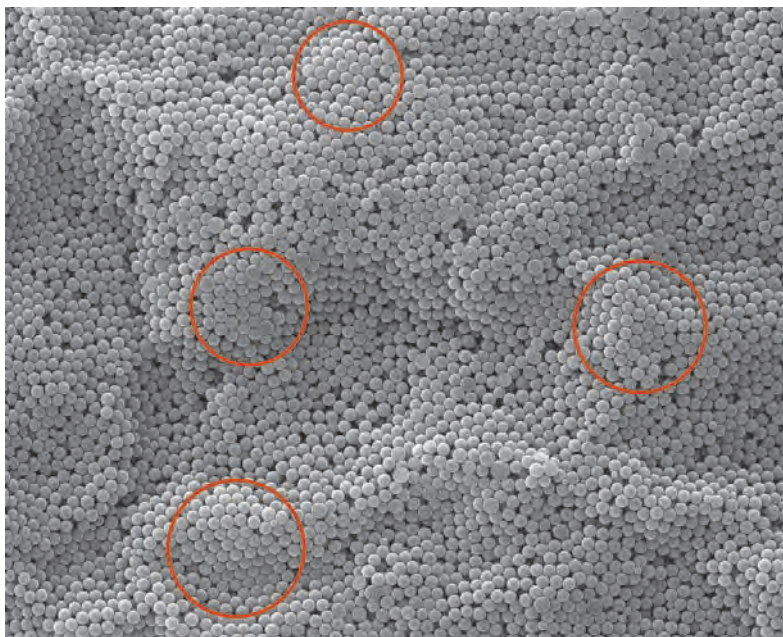


Figura 1.5: Immagine al microscopio elettronico di sfere di polimetilmetacrilato con un diametro medio di 0,5 micrometri. Il campione non mostra ordine a lungo raggio come nei cristalli. Si notano, però, alcune zone (evidenziate in rosso) con particelle di polimero assemblate secondo una struttura localmente ordinata. Per gentile concessione di Massimiliano D'Arienzo, Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano Bicocca.

osservati per i solidi cristallini tramite la rimozione di unità cubiche da un cubo sufficientemente grande. In Figura 1.6 a sinistra è mostrato tale processo per la costruzione di un cristallo rombododecaedrico per sottrazione di minuscoli cubi (*moleculés intégrantés*), a noi invisibili anche all'osservazione con il microscopio ottico, ritenuti i mattoni fondamentali per la costruzione dell'impalcatura tridimensionale dei cristalli. La visione di Haüy è coerente con le moderne idee sulla disposizione ordinata e periodica di atomi, ioni e molecole nei cristalli (Capitolo 2).

In precedenza (intorno al 1669), e indipendentemente l'uno dall'altro, Bartolino e Stevone formularono la **legge della costanza degli angoli interfacciali**: in tutti i cristalli di una data sostanza chimica, indipendentemente dallo sviluppo relativo delle diverse facce e dalla dimensione assoluta dei cristalli stessi, gli angoli diedri tra coppie di facce adiacenti rimangono fissi, fintanto che le facce in questione permangono nei cristalli. Questa legge divenne fondamentale per il riconoscimento dei cristalli grazie anche al continuo miglioramento dei microscopi ottici e all'invenzione del goniometro a riflessione da parte di William Hyde Wollaston nel 1809.

La descrizione formale dei cristalli in termini di elementi di simmetria avvenne solo nel XIX secolo attraverso l'introduzione dei sistemi cristallini ortogonali e non ortogonali da parte di Friedrich Mohs (1815-23), delle 32 classi di simmetria cristallografica con Johann

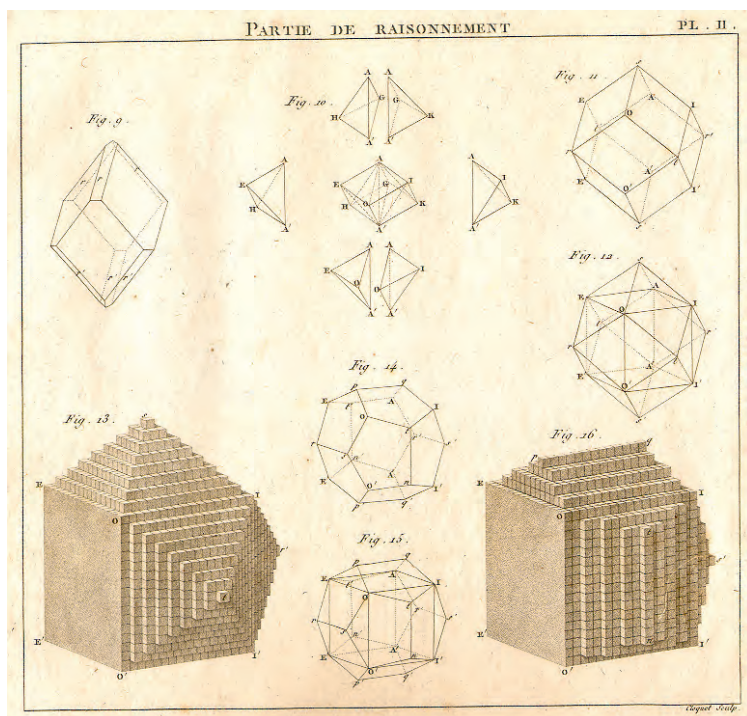


Figura 1.6: Studi di R. J. Haüy su cristalli con diverse morfologie basate su unità strutturali cubiche.

Friedrich Christian Hessel (1830) e Auguste Bravais (1848) e, infine, con l'aggiunta di nuovi elementi di simmetria traslazionale (piani di riflessione con scorrimento, assi di rototraslazione) grazie a Evgraf Stepanovich Fedorov e Arthur Moritz Schönflies (1891). Furono così derivati in modo sistematico i 230 gruppi spaziali che descrivono esaustivamente le possibili simmetrie della struttura interna dei cristalli.⁷ Indipendentemente da Fedorov e Schönflies, William Barlow sviluppò una sua personale derivazione dei gruppi spaziali che pubblicò solo nel 1894 [11].

In parallelo agli sviluppi della nascente cristallografia, la chimica procedeva con la scoperta e la caratterizzazione di nuovi elementi, composti e reazioni chimiche, ponendo le basi per la successiva comprensione in termini chimici della natura dei cristalli e dei processi di crescita cristallina, oltre a contribuire al processo di classificazione sistematica dei minerali. Già Isaac Newton aveva suggerito una possibile similitudine tra l'attrazione gravitazionale tra le masse dei pianeti e l'attrazione tra i corpuscoli che costituiscono la materia [12]. Questo portò W. H. Wollaston a ipotizzare, nel 1813, l'esistenza di forze attrattive e repulsive agenti tra gli atomi degli impacchettamenti di sfere (Figura 1.7). Il primo modello strutturale fisicamente realistico di semplici composti binari (*in primis* il sale comune) venne proposto da W. Barlow nel 1883. Queste prime ipotesi strutturali furono

⁷Per una trattazione più esaustiva sugli elementi di simmetria che possono caratterizzare le strutture cristalline e sui gruppi spaziali si rimanda al Capitolo 2.

di notevole impulso per la nascita delle determinazioni strutturali, iniziate da William Lawrence Bragg a seguito della scoperta di Max von Laue della diffrazione di raggi X da parte dei cristalli.⁸

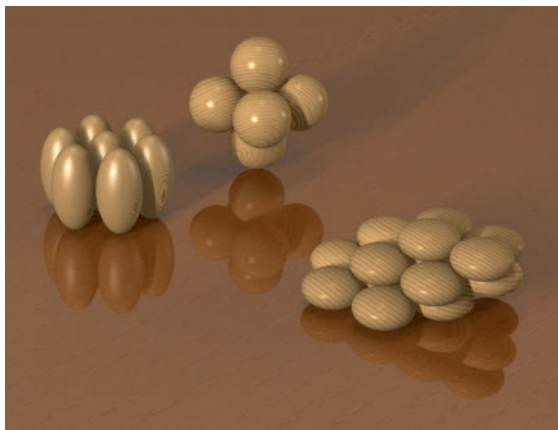


Figura 1.7: Ricostruzione al computer di alcuni modelli in legno di strutture cristalline elementari ottenute con atomi di forme diverse quali unità costituenti. Secondo W. H. Wollaston, atomi con forma diversa danno luogo a cristalli dotati di proprietà meccaniche diverse.

Dall'Illuminismo in poi il progresso nella comprensione della crescita cristallina è stato lento, in parte a causa dell'elevato numero di parametri chimico-fisici coinvolti, in parte poiché i cristalli studiati erano quasi sempre campioni naturali, la purezza dei reagenti chimici era bassa e le tecniche di controllo della temperatura inadeguate. Dal punto di vista concettuale, ai tempi era anche difficile capire come cristalli duri e rigidi potessero formarsi da soluzioni molli e/o fluide. Si arrivò al punto di attribuire un **meccanismo vegetativo** all'accrescimento dei cristalli, al pari di vegetali e animali. Fu solo nel 1698 che Johann Heinrich Hottinger, a soli 18 anni, pubblicò una revisione critica di quanto era stato scritto riguardo ai cristalli [13], separando le pure e semplici speculazioni dai lavori basati sul metodo scientifico, pubblicati da Boyle, Stenone, Huygens e Bartolino. Hottinger definì e generalizzò il termine **cristallo** e, insieme a Moritz Anton Cappeller [14], si può considerare l'iniziatore della **cristallografia** come scienza. Purtroppo il suo lavoro venne dimenticato fino alla sua riscoperta e traduzione da parte di Paul Niggli nel 1946. Stenone, Boyle e Hottinger presentarono diverse prove confutando la credenza che il cristallo di rocca (il quarzo) si formasse dal ghiaccio (come invece pensavano molte figure di spicco, si veda ad esempio all'inizio del Capitolo 7 quanto affermato da Santa Ildegarda). Questo risultato diede il colpo finale alla teoria greca dei quattro elementi, che aveva dominato il pensiero filosofico per due millenni. Parallelamente, iniziò anche il declino dell'alchimia, che culminò con i lavori di Antoine Laurent Lavoisier di fine '700, fatti generalmente coincidere con la nascita della **chimica** come scienza.

Alcune idee fondamentali per la corretta comprensione dei processi di crescita dei cristalli sono state sviluppate durante questo periodo storico. Oltre alla già citata deposizione

⁸Si rimanda in proposito al Capitolo 4.

di materiale sulle facce del cristallo in crescita, venne riconosciuta da Stenone la **reciprocità dei processi di crescita e dissoluzione** dei cristalli, risolvendo così il problema della genesi dei cristalli di quarzo e dei minerali in genere. Anche l'uso del microscopio ottico [9], tuttora insostituibile per chi studia i cristalli, fece il suo ingresso per l'osservazione dei processi di crescita cristallina [15]-[16], mettendo in evidenza l'effetto della **soprasaturazione** sulla **stabilità morfologica**⁹ della crescita: i cristalli di cloruro di sodio cresciuti velocemente (ad alta soprasaturazione) hanno facce cave e non sono limpidi. Viceversa, per ottenere cristalli con facce cubiche piane bisogna ridurre drasticamente la soprasaturazione (vedi Ricetta no. 5). Un altro concetto basilare fu riconosciuto nel XVIII secolo: il **sottoraffreddamento delle soluzioni sature**, che genera soprasaturazione e consente di crescere cristalli, è analogo al sottoraffreddamento dei sistemi fusi (Capitolo 7).

Nel 1795, Johann Tobias Lowitz stabilì numerosi capisaldi relativi ai processi di cristallizzazione da soluzione: (i) la soprasaturazione richiede condizioni quiescenti e i sistemi che mostrano solubilità elevata danno luogo a soprasaturazioni più elevate; (ii) cristalli regolari e di grandi dimensioni possono essere ottenuti tramite semina con un **cristallo germe** e la cristallizzazione è connessa a moti convettivi all'interno della soluzione; (iii) per la buona riuscita del processo di cristallizzazione è fondamentale filtrare le soluzioni; (iv) da una soluzione soprasatura rispetto a due sostanze diverse (ad esempio cloruro di sodio e nitrato di sodio) cristallizza il sale che viene seminato con un suo germe [17]. Lowitz segnalò anche la possibilità di separare e purificare diversi composti mediante la cristallizzazione frazionata. Lowitz è quasi sicuramente stato il primo a ottenere cristalli grossi e regolari tramite l'uso di germi previamente ancorati a capelli o sottili fili. Come si vedrà nel Capitolo 8, questo metodo, con le precauzioni descritte ai precedenti punti (i)-(iii), costituisce tuttora una tecnica fondamentale per crescere cristalli a casa o in laboratorio.

A partire dal XIX secolo, il numero di lavori inerenti la cristallizzazione di sali da soluzione, così come di minerali da soluzioni ad alta temperatura, aumentò considerevolmente. Limitandosi ai contributi più significativi, scaturiti dalle sempre più ampie e approfondite conoscenze di chimica e fisica, tra la fine del 1800 e l'inizio del 1900 si arrivò alla formulazione delle prime teorie sulla crescita dei cristalli: venne evidenziato come la soprasaturazione può essere terminata per insemminazione o a causa di vibrazioni (altro parametro critico per la crescita di cristalli), vennero descritte la geminazione e le sue leggi,¹⁰ così come la omoed eteroepitassia¹¹ (fondamentale nel campo dei dispositivi elettronici), la biocristallizzazione, il polimorfismo,¹² e l'idea centrale alla crescita dei cristalli: la fase di **nucleazione** che porta alla nascita di un cristallo dalla fase omogenea (la soluzione o il fuso) che contiene il soluto. Nei primi decenni del 1800, vennero cristallizzate da Eilhard Mitscherlich alcune decine di minerali dal fuso fino al risultato, sensazionale per quei tempi, di Marc Antoine Augustin Gaudin, che nel 1837 produsse cristalli di rubino da un carato. Questo sviluppo tecnologico culminò intorno al 1900 con Auguste Victor Louis Verneuil e la sua tecnica di fusione con fiamma di idrogeno e ossigeno (tuttora in uso) per la produzione industriale di cristalli di rubino, zaffiro e altri ossidi [18] (Figura 1.8).

⁹Per la definizione della soprasaturazione e della stabilità morfologica si rimanda al Capitolo 7.

¹⁰Dicesi geminato un cristallo risultante dal concrescimento di due o più individui cristallini della stessa specie, secondo particolari leggi geometriche che mettono in relazione le strutture cristalline dei diversi individui. I cristalli di saccarosio della Figura 8.14c non sono geminati, ma semplicemente cresciuti a stretto contatto con orientazioni casuali dettate dalle condizioni di crescita.

¹¹Si veda a pagina 166.

¹²Si rimanda, in proposito, alla Sezione 6.2.1.

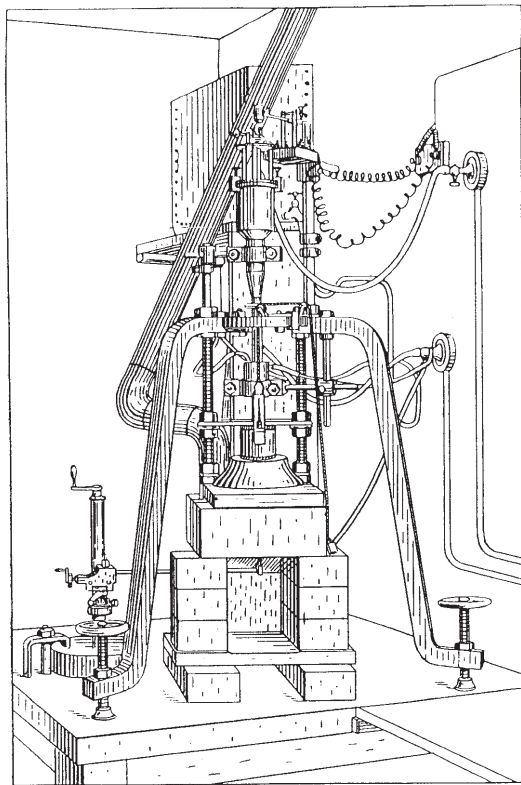


Figura 1.8: Schema dell'apparato di Vernueil per la crescita di cristalli di ossidi dal fuso (da *Handbook of crystal growth*, a cura di D. T. J. Hurle, Volume 1A, Capitolo 1: *Historical introduction* di H. J. Scheel, Copyright Elsevier Science (1993)).

Con il progredire delle teorie chimico-fisiche, a partire dalla seconda metà del XIX secolo vennero razionalizzati, da parte di Jacobus Henricus van't Hoff, Svante August Arrhenius, e Josiah Willard Gibbs, i numerosi dati di solubilità ormai acquisiti. La zona metastabile delle soluzioni soprasature, definita da Friedrich Wilhelm Ostwald (1893) venne caratterizzata sperimentalmente nel 1906 da Henry Alexander Miers. Ostwald analizzò anche il processo di formazione dei nuclei critici e la maggiore solubilità delle particelle piccole rispetto a quelle di taglia maggiore. L'altro aspetto di fondamentale rilevanza per lo studio dei cristalli è quello della loro **morfologia**, è legata sia alla struttura cristallina interna che alle condizioni di crescita. A causa di questa sua duplice natura il problema è estremamente difficile da affrontare. La forma di equilibrio dei cristalli venne analizzata in alcuni lavori pionieristici di J. W. Gibbs (1878), Pierre Curie (1885) e George Yuri Victorovitch Wulff (1901) secondo le nozioni di termodinamica ormai consolidate ai tempi. Anche A. Bravais (1866), P. Niggli (1919) e Max Born (1923) tentarono una derivazione qualitativa della forma di equilibrio dei cristalli. A questo stadio, la scienza e la tecnologia della crescita dei cristalli erano avviate verso i notevoli progressi raggiunti nel XX secolo.

1.4 La scienza e la tecnologia della crescita dei cristalli nel XX secolo

Se durante i primi decenni del 1900 la crescita dei cristalli era ancora essenzialmente una curiosità, il sempre più massiccio utilizzo di materiali in forma cristallina, a partire dalla seconda guerra mondiale, cambiò definitivamente il panorama: il **transistor** a germanio fu l'inizio della **microelettronica**, mentre il primo laser a rubino e il laser a semiconduttore (GaAs, arseniuro di gallio) diedero l'avvio all'**optoelettronica**. Anche oggi giorno i continui sviluppi tecnologici sono sempre più legati alla soluzione di problemi relativi alla crescita e alla caratterizzazione di cristalli, i quali sono quasi sempre il tramite per sfruttare appieno le più diverse proprietà fisiche e chimiche.

Come si vedrà nei Capitoli seguenti, il passo definitivo per la comprensione delle strutture cristalline è venuto dalla scoperta della **diffrazione di raggi X** da parte dei cristalli nel 1912, grazie al lavoro di M. von Laue e dei suoi collaboratori Walter Friedrich e Paul Knipping. Questo enorme salto nelle conoscenze scientifiche è proprio l'oggetto della celebrazione dell'anno 2014, dichiarato *Anno Internazionale della Cristallografia* dalle Nazioni Unite. Dal 1912 lo studio della struttura della materia allo stato solido ha acquistato la piena maturità scientifica, a seguito di una ricerca durata circa 2000 anni. La nascita della **cristallografia a raggi X** in seguito al lavoro di W. L. Bragg a partire dal novembre 1912 ha aperto la strada alla caratterizzazione su scala atomica di centinaia di migliaia di composti, incluse le enormi molecole delle proteine. Tramite la diffrazione di raggi X si è dimostrato che i cristalli di una data sostanza, grossi o microscopici, con facce piane oppure poco evidenti o mal formate, hanno la medesima struttura cristallina interna. Discipline scientifiche come la chimica, la fisica, la biologia e la geologia hanno tratto un notevole beneficio da questo risultato. Non è un caso che molti premi Nobel siano stati assegnati a scienziati che, pur lavorando in campi diversi, hanno avuto come punto di riferimento la determinazione di strutture mediante tecniche diffrattometriche.¹³ La conoscenza delle **coordinate atomiche** nei cristalli ha consentito di sviluppare nuovi modelli e teorie del legame chimico nonché nuovi composti chimici, di studiare nuove proprietà fisiche, i meccanismi di interazione tra biomolecole molto complesse, le interazioni tra i minerali e l'ambiente esterno, e altro ancora.

Per quanto riguarda la crescita dei cristalli, la conoscenza delle coordinate atomiche nei solidi cristallini ha consentito lo sviluppo di teorie quantitative per l'interpretazione e la previsione delle morfologie cristalline, inclusi gli effetti di impurezze o additivi presenti nel mezzo di crescita. Nonostante questi notevoli progressi, la crescita dei cristalli, intesa come scienza e tecnologia, soffre ancora di gravi difficoltà legate a diversi fattori: (i) la crescita dei cristalli è una branca fortemente multidisciplinare, con tutti le problematiche che comporta dovere integrare le competenze di diversi settori scientifici e tecnologici; (ii) esiste un problema di scala legato alle dimensioni atomiche/molecolari dei processi di crescita sulla superficie dei cristalli in confronto alle dimensioni degli apparati di crescita e dei cristalli stessi, che possono raggiungere la taglia del metro e più negli impianti industriali; (iii) il problema è multiparametrico, ovvero numerosi parametri chimico-fisici spesso interconnessi regolano la crescita e sono difficili da tenere sotto controllo; (iv) la complessità chimica anche dei sistemi apparentemente più semplici; (v) la pressione del mondo produttivo in-

¹³Esempi significativi in proposito sono riportati nel Capitolo 6.

dustriale richiede prestazioni stringenti in termini di tempi di produzione e dei relativi costi. Vi è indubbiamente un costante ritardo dell'interpretazione scientifica dei processi di crescita cristallina dovuta al precedente punto (v), che tende a velocizzare l'evoluzione tecnologica, mentre i punti precedenti non possono essere facilmente resi più “malleabili”: a volte, la complessità crescente di taluni processi tecnologici aumenta il divario tra progresso scientifico e tecnologico.

Per concludere questa parte introduttiva, focalizzando l'attenzione sulle crescite da soluzione, va menzionato che già alla fine del 1800 era stata colta l'importanza dell'agitazione meccanica delle soluzioni. Nel 1948 vennero commercializzati cristalli di diidrogenofosfato di ammonio, strategici per l'industria telefonica, del peso di 20 kg ($15 \times 15 \times 56 \text{ cm}^3$) e cresciuti in 4 mesi [19]. Un problema simile si è ripresentato in anni recenti per la produzione di lastre di diidrogenofosfato di potassio (KDP), un materiale necessario alla fusione nucleare indotta da fasci laser presso il Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL, Stati Uniti). Dati la ragguardevole taglia richiesta, la perfezione ottica e il numero di lastre di KDP (600 lastre da $40 \times 40 \text{ cm}^2$), velocità di crescita paragonabili a quelle appena citate avrebbero reso impossibile il completamento del progetto in tempi accettabili. Grazie però alle conoscenze scientifiche acquisite negli ultimi 50 anni relativamente ai meccanismi di crescita cristallina, alcuni ricercatori del LLNL hanno messo a punto una metodica che consente di ottenere cristalli di KDP di circa 300 kg in soli due mesi anziché due anni (Figura 1.9).



Figura 1.9: Un cristallo di diidrogenofosfato di potassio cresciuto da soluzione acquosa presso il Lawrence Livermore National Laboratory: in basso, al centro del cristallo, si vede il germe iniziale. Per gentile concessione dal materiale divulgativo pk_seven_wonders.pdf del Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, California, Stati Uniti.

Capitolo 2

I cristalli sono solidi speciali

(P. Roversi, S. Galli)

2.1 Un cristallo non è un plasma

Il Sole è solido, liquido o gassoso? Questo dubbio forse agli antichi non sarebbe sorto, e probabilmente lo avrebbero considerato solido. Oggigiorno però basta cercare in rete e guardare filmati del Sole fatti da telecamere satellitari, perché ci appaia ovviamente fluido. Studiando la radiazione elettromagnetica che viene dal Sole e i moti della materia alla sua superficie, i fisici del secolo XX hanno concluso che la fisica del Sole è fisica dei plasmi.¹

Se invece del Sole ci fosse chiesto a quale dei quattro **stati fisici della materia**² appartengono i cristalli, probabilmente sceglieremmo lo stato solido, e sarebbe la risposta giusta. Ma sappiamo perché? Sappiamo definire cosa siano i cristalli? E come e perché gli studi dei cristalli con i raggi X effettuati negli ultimi 100 anni (o poco più) sono stati tanto importanti per definirli? Qual è il nesso che lega cristalli e raggi X? Alle domande più semplici al riguardo cercheremo di dare una risposta in questo e nei prossimi Capitoli. Ai quesiti più complessi sui cristalli e i raggi X che potranno sorgere via via nel corso della lettura, una volta che le domande più elementari siano state soddisfatte, il lettore dovrà rispondere o leggendo altri testi (magari in rete) o ... con qualche esperimento ben progettato e condotto!

In generale, inviando radiazione elettromagnetica su un oggetto che ci interessa e raccogliendo la radiazione diffusa dall'oggetto stesso, possiamo imparare molto sulle sue proprietà. Il tipo di radiazione da impiegare varia a seconda dell'oggetto e delle proprietà che ci interessano. In questo Capitolo esamineremo in maniera sommaria gli stati della materia e vedremo come sia possibile studiarli irraggiandoli con quella radiazione particolare che chiamiamo raggi X.

Immagineremo a tal scopo di aver portato due tipi differenti di cristalli, un cristallo di elio (**cristallo atomico**) e uno di ghiaccio (acqua cristallina, **cristallo molecolare**), sul Sole e di averli fatti divenire plasma: una “zuppa” di nuclei ed elettroni senza le consuete

¹Un **plasma** è un gas di ioni carichi positivamente ed elettroni liberi. Il plasma non sarebbe stato facilmente spiegabile agli antichi: nel secolo XXI, invece, siamo avvezzi al concetto di atomi con nuclei ed elettroni.

²Si ricorda che i quattro stati fisici della materia sono solido, liquido, gas e plasma.

strutture atomiche e molecolari. Abbassando la temperatura gradualmente,³ riporteremo i due plasmi allo stato cristallino, passando per gli stati gassoso, liquido e solido. Lungo questa trasformazione, le proprietà della materia si faranno via via più simili a quelle dei cristalli. A ogni stadio ci chiederemo che cosa sia possibile imparare usando i raggi X. Una volta che gli ex-cristalli siano tornati cristallini e che le proprietà dei tre principali stati fisici della materia siano state brevemente discusse, forse avremo più chiaro che cosa sia (e non sia) un cristallo. Per nostra fortuna, il grado massimo di informazione estraibile da un oggetto quando si usino i raggi X per studiarlo si ottiene proprio quando l'oggetto è un cristallo. Scopriremo allora che, in un certo modo, un cristallo e un raggio X son davvero fatti l'uno per l'altro!

2.2 Un cristallo non è un gas

Cominciamo allora il nostro viaggio con i due cristalli di elio e di ghiaccio che, portati sul Sole, son diventati plasma. Volando via dal Sole verso la Terra, la temperatura si abbasserebbe, gli elettroni liberi si ricombinerebbero con gli ioni elio a formare un **gas** di atomi neutri e il plasma derivato dal cristallo di elio diverrebbe elio gassoso; il plasma che abbiamo ottenuto con il cristallo di ghiaccio (sempre che possiamo immaginare un po' di chimica tra ossigeno e idrogeno, il che non guasta mai!) similmente diverrebbe vapor d'acqua.

Gli atomi che costituiscono l'elio gassoso si attraggono con forze deboli. Lo stesso avviene tra le molecole che costituiscono il vapor d'acqua. I moti termici inducono collisioni atomiche e molecolari e non consentono mai una configurazione di atomi o di molecole stabile abbastanza a lungo nello spazio. Ovvero, se mettessimo il gas in una scatola e potessimo seguire nel tempo la posizione di un suo atomo specifico, vedremmo che l'atomo prescelto si muove e percorre una traiettoria erratica. Se potessimo seguirli con la tecnica con cui si fotografano le luci delle automobili nel traffico, lasciando l'obiettivo della macchina fotografica aperto a lungo, finiremmo per scoprire che, a concedergli abbastanza tempo, l'atomo e/o la molecola del gas passerebbe per tutti i punti della scatola. Se possiamo anticipare un poco, questa è una delle differenze principali tra un cristallo e un gas: come vedremo, gli atomi di un cristallo, nel tempo, rimangono sempre attorno a una medesima posizione nello spazio.

Un'altra proprietà interessante dei gas è legata al volume a loro disposizione. Se si aumenta il volume della scatola in cui abbiamo intrappolato il gas, per esempio mettendola entro un'altra scatola più grande e poi aprendo un foro nella scatola interna, il gas si espande fino a occupare tutto il volume a sua disposizione: un gas non possiede forma né volume proprio; occupa tutto il volume del contenitore in cui è confinato e ne assume la forma. L'espansione avviene a spese della attrazione interatomica/intermolecolare, a tutto vantaggio di un aumento spontaneo di disordine nella scatola. Questa espansione è un'altra proprietà che distingue un gas da un cristallo, il quale di solito risulta possedere una forma e un volume definiti, se mantenuto nelle condizioni di pressione e temperatura alle quali è cresciuto.⁴

³Trascurando qui per semplicità l'effetto della pressione.

⁴Esistono delle eccezioni apparenti. Per esempio, se togliete dei cristalli di iodio dal recipiente in cui li avete posti e aspettate qualche giorno, parranno rimpicciolire, ma questo è perché prima sublimano e passano da cristalli a iodio gassoso e poi lo iodio gassoso si espande nella stanza in cui vi trovate.

2.2.1 La diffusione dei raggi X dipende dalla struttura della materia

Una maniera interessante di studiare le proprietà della materia è investire con i raggi X il campione di materia in esame e “raccolgere” i raggi X che ne risultano, generati dalla **diffusione** da parte degli elettroni nella materia (esamineremo la diffusione più da vicino nella Sezione 3.4). I raggi X diffusi dalla materia (in questo caso: l’elio gassoso e il vapor d’acqua) quando questa sia irraggiata da un fascio di raggi X, danno luogo a immagini che si chiamano **figure di diffusione di raggi X**.⁵

Immaginiamo ora di possedere una sorgente di raggi X e tre lastre fotografiche impressionabili dai raggi X. Possiamo effettuare tre esperimenti di diffusione, usando lo stesso fascio di raggi X nelle stesse condizioni e per un medesimo tempo di esposizione. Nello specifico:

1. Riempiamo di elio gassoso lo spazio tra la sorgente di raggi X e la lastra e misuriamo la diffusione dei raggi X da parte dell’elio gassoso.
2. Riempiamo di vapor d’acqua lo spazio tra la sorgente e la lastra e misuriamo la diffusione dei raggi X da parte del vapor d’acqua.
3. Come esperimento di controllo, esponiamo la terza lastra altrettanto a lungo, ma facendo il vuoto nello spazio tra la sorgente di raggi X e la lastra.

Il fascio primario di raggi X colpirebbe il centro del rivelatore di raggi X, come in Figura 4.10. Per evitare di danneggiare quell’area del rivelatore, in genere si usa un **fermaraggi** di piombo che arresta il fascio primario (vedi Figura 5.4b). Una volta sviluppate le tre lastre, in quelle dei primi due esperimenti, in cui i raggi X hanno attraversato un gas, vedremo un’immagine molto simile a quella in Figura 2.1a: oltre all’ombra del fermaraggi, la figura di diffusione mostrerà un alone, più scuro al centro della lastra e via via più debole man mano che ci si allontana dal centro. Questo alone è dovuto alla diffusione dei raggi X da parte del gas irraggiato. La terza lastra conterrà solo rumore di fondo, perché i raggi X hanno attraversato solo il vuoto e non c’era materia che li diffondesse, vedi Figura 2.1b. Anche l’impronta del raggio primario sul fermaraggi risulta assai debole, un altro indizio che in assenza del gas si ha poca radiazione diffusa. Un confronto tra le tre lastre porterebbe alla corretta conclusione che una figura di diffusione dipende dalla natura chimica degli atomi irraggiati (elio nel primo caso, ossigeno e idrogeno nel secondo) e dalla struttura delle molecole irraggiate, se il gas è molecolare come nel caso del vapor d’acqua.

Se ripetessimo i tre esperimenti a pressione e/o temperatura diverse, otterremmo figure di diffusione lievemente diverse, perché la diffusione dei raggi X da parte della materia dipende dalla distribuzione degli atomi nella stessa e questa distribuzione dipende a sua volta dalla temperatura e dalla pressione, vedi Figura 2.2. L’utilità della diffusione dei raggi X per studiare la struttura dei gas non è tuttavia quel che ci preme in questo libro: continuiamo il nostro viaggio verso i cristalli, rendendo liquidi i nostri gas.

⁵In generale, ovvero indipendentemente dalla frequenza della radiazione elettromagnetica incidente, l’immagine creata dai raggi di radiazione elettromagnetica diffusa da un oggetto è la **figura di diffusione** di quell’oggetto.

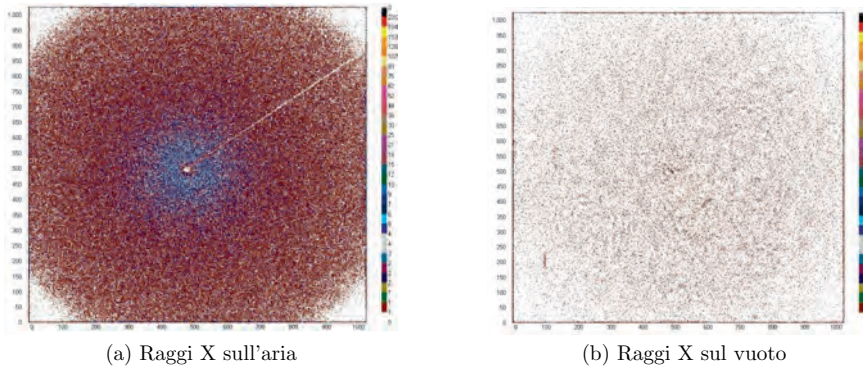


Figura 2.1: Diffusione di raggi X da parte di gas. a) Figura di diffusione dell'aria a pressione atmosferica. Al centro dell'immagine è visibile l'ombra del fermaraggi e del suo supporto. b) Figura di diffusione ottenuta evacuando il cammino dei raggi X a una pressione di 10^{-2} Torr. L'assenza di raggi X diffusi indebolisce e rende pressoché invisibile l'ombra del fermaraggi. Immagini ottenute da Steve Stayrook, Facoltà di Medicina dell'Università della Pennsylvania, Filadelfia, Pennsylvania, Stati Uniti.

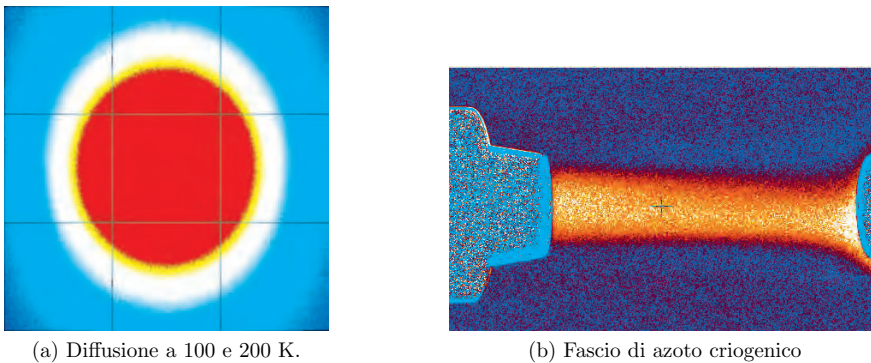


Figura 2.2: La diffusione dei raggi X da parte di un gas dipende dalla temperatura. a) Sottrazione di due immagini raccolte con raggi X diffusi da aria per un minuto. All'immagine ottenuta a -170 °C è stata sottratta quella ottenuta a una temperatura di -70 °C. Dal blu al rosso il colore indica da 50 a 2000 fotoni diffusi. L'aria diffonde la radiazione in maniera maggiore a -170 °C che a -70 °C perché è all'incirca due volte più densa. b) Immagine di un fascio di azoto gassoso usato per raffreddare cristalli. La figura è la differenza di due immagini, una ottenuta con il fascio di azoto gassoso e una senza. Ancora una volta, dal blu al rosso aumentano i fotoni diffusi: il fascio è freddo e denso e diffonde i raggi X più dell'aria attorno. A sinistra, la punta del criostato, a destra il magnete porta-campione (senza alcun cristallo): la variazione di diffusione dei raggi X in queste aree è minima, con o senza fascio di azoto. Immagini ottenute da James Holton, Università della California a San Francisco e Laboratorio Lawrence Berkeley (ALS), Berkeley, California, USA.

2.3 Un cristallo non è un liquido

Raffreddiamo ulteriormente l'elio gassoso e il vapor d'acqua: ciascuno dei due gas condensa a formare un **liquido** - elio liquido, acqua. La condensazione è diretta dalle forze interatomiche/intermolecolari, più intense di quelle associate all'**energia termica**, che tende invece a separare gli atomi di elio o le molecole di acqua. Generalmente, il liquido occupa meno spazio del gas da cui deriva, proprio perché i suoi atomi (o le sue molecole) si attraggono con forze maggiori di quelle caratteristiche del gas. Le maggiori forze attrattive fanno sì che un liquido si adatti al contenitore in cui si trova senza espandersi e occuparlo completamente: si dice che un liquido possiede volume proprio ma non forma propria. Tipicamente, la gravità confina il liquido nella parte inferiore del contenitore. Grazie alle forze attrattive più intense, il disordine degli atomi (o delle molecole) di un liquido è minore di quello che caratterizza un gas; in un liquido, gli atomi (o le molecole) sono assai più vicini che in un gas, e ciascuno si muove interagendo in misura maggiore con gli altri attorno. Tuttavia, il liquido è in genere ancora meno denso di un solido cristallino.⁶

Se il liquido è composto di atomi, come nel caso dell'elio, ogni atomo trasla in maniera erratica, anche se con una velocità decisamente inferiore a quanto non faccia in fase gas, sempre a causa delle aumentate forze interatomiche attrattive. Come già in fase gas, anche in fase liquida gli atomi posseggono gradi di libertà traslazionali maggiori di quanto non avvenga in un solido cristallino. Se il liquido è composto di molecole, come nel caso dell'acqua, ogni molecola, oltre a traslare, ruota e assume tutte le possibili orientazioni in un periodo di tempo assai più lungo di quanto non faccia quando è in fase gas ma, in un tempo finito, ritorna in una delle orientazioni già assunte in precedenza. Come già nel gas, anche nel liquido le molecole posseggono gradi di libertà rotazionali maggiori di quanto non avvenga in un solido cristallino. Attorno a un punto arbitrario nel liquido, le forze tra gli atomi o le molecole possono generare strutture a strati concentrici stabili per periodi di tempo apprezzabili. Un esempio sono certi vetri che, sebbene ci possa apparire strano, rigorosamente sono liquidi: la loro struttura può sembrarci stabile, ma nel corso del tempo cambiano forma e si adattano sotto l'azione della gravità. Questo effetto è visibile per esempio in alcune finestre di epoca medioevale, il cui spessore è maggiore alla base rispetto alla cima.

Quando si usano i raggi X per investigare la struttura di un liquido, la figura di diffrazione che si ottiene somiglia a quelle mostrate in Figura 2.3. Sia per liquidi atomici che per quelli molecolari, la figura di diffrazione dipende dalla natura chimica degli atomi, dato che la distribuzione dei loro elettroni influenza il modo in cui gli atomi si organizzano nel liquido. Per un liquido molecolare, la figura di diffrazione dei raggi X dipende anche dalla struttura della molecola (come in fase gas): molecole differenti si organizzano in maniere differenti quando formano liquidi e la radiazione diffusa reca traccia di questa diversità. Questo fenomeno è evidente se si paragonano la Figura 2.3a (la figura di diffrazione dei raggi X di una soluzione acquosa) e la Figura 2.3b (la figura di diffrazione dei raggi X da parte della stessa soluzione acquosa a cui è stata aggiunta una proteina). Lo studio della figura di diffrazione di un liquido ci informa dunque su alcune delle sue proprietà. Per esempio, un recente studio basato sulla diffrazione dei raggi X da parte di campioni di acqua ha

⁶Ci sono poche eccezioni a questa regola, una delle quali è proprio il ghiaccio, un solido cristallino meno denso del liquido da cui si forma. Pensate a un cubetto di ghiaccio che galleggia nel vostro bicchiere...

confermato l'esistenza di reti di **legami a idrogeno**⁷ a lungo raggio [20].

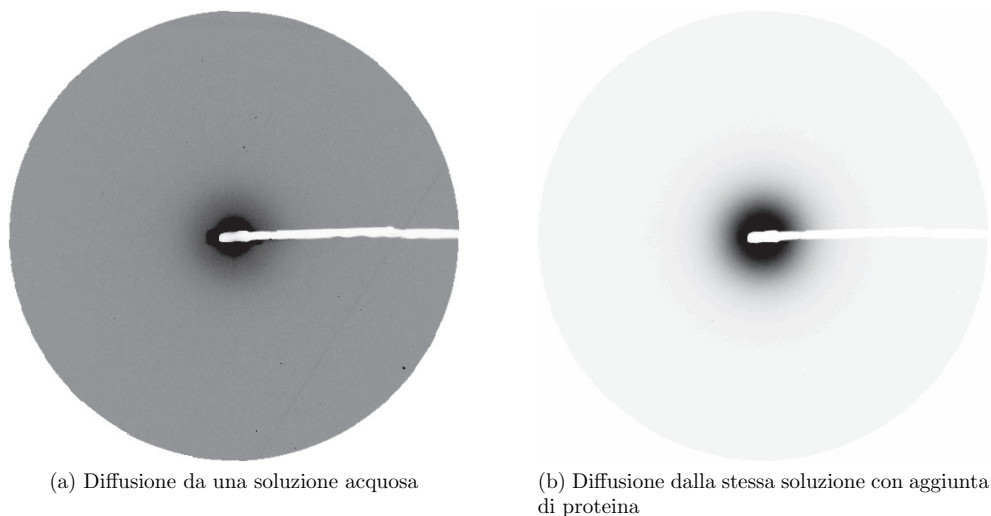


Figura 2.3: Figure di diffusione a basso angolo da soluzioni acquose. a) Figura di diffusione di una soluzione acquosa. Ancora una volta, al centro dell'immagine è visibile l'ombra del fermaraggi, che protegge il rivelatore dai raggi X, e del suo supporto. b) Figura di diffusione di una soluzione proteica nella stessa soluzione della parte a). Il contrasto risulta diverso, e così pure la densità radiale dell'immagine. Immagini ottenute da Mark van der Woerd, Università dello Stato del Colorado, Fort Collins, Colorado, Stati Uniti.

2.4 Un cristallo non è un solido amorfo

Continuando a raffreddare, sia l'elio che l'acqua liquidi raggiungono il loro punto di congelamento: gli atomi e/o le molecole sono così vicini che la loro **energia termica** non riesce a vincere le forze con cui si attraggono. Ogni atomo resta intrappolato in una gabbia formata dai suoi vicini e, nel tempo, oscilla attorno a una posizione media nello spazio ma non se ne allontana: abbiamo formato **un solido**.

Un solido ha forma e volume definiti, che preserva nel tempo, e si può afferrare e orientare senza far uso di un contenitore (magari, se è un solido assai piccolo, usando uno strumento opportuno). In un solido, gli atomi sono così prossimi che avvicinarli ulteriormente costa molta energia, sicché i solidi resistono più dei liquidi e molto più dei gas ai tentativi di compressione; analogamente, poiché le forze interatomiche o intermolecolari nel solido sono più intense che negli stati liquido e gassoso, il solido resiste ai tentativi di

⁷Un legame a idrogeno si forma quando un atomo di idrogeno con parziale carica positiva, legato covalentemente a un atomo molto elettronegativo (tipicamente fluoro, ossigeno o azoto), interagisce con un secondo atomo fortemente elettronegativo ad esso prossimo nello spazio e dotato di coppie di elettroni di non legame.

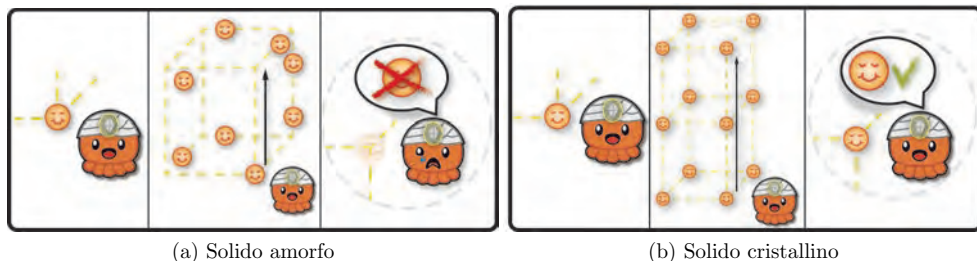


Figura 2.4: Ordine traslazionale nei solidi. a) Rappresentazione schematica di un solido amorfo: la piovra esploratrice parte da un punto prossimo a un atomo e si muove in una certa direzione; in generale, qualunque siano la direzione presa e la distanza percorsa, non incontra mai un atomo equivalente, per natura chimica e interazioni con gli atomi circostanti, a quello di partenza. b) Rappresentazione schematica di un solido cristallino: la piovra esploratrice parte da un punto prossimo a un atomo e si muove in una certa direzione; se si sposta di una distanza pari a un multiplo di una distanza speciale (in figura percorre un tratto pari a due volte una distanza speciale nella direzione verticale) incontra sempre un atomo chimicamente equivalente e con lo stesso intorno di quello di partenza. Figura per gentile concessione di Daniel Badía Martínez.

espansione: sperimentiamo queste resistenze ogni volta che tentiamo di inserire un chiodo in una parete.

Quando la figura di diffrazione dei raggi X di un solido appare non molto dissimile da quelle in Figura 2.3, il solido è **amorfo**. La maggior parte dei solidi al mondo però sono cristallini, non amorfi. Questo perché su scala microscopica posseggono **ordine traslazionale**. Che cosa significa? Immaginiamo di essere molto molto piccoli, circa un centesimo di miliardesimo di quel che siamo (10^{-11} m, come la piovra esploratrice della Figura 2.4) e di trovarci all'interno di un solido, in un punto dove si trovi un atomo o una molecola: guardiamoci attorno e memorizziamo ciò che ci circonda. Spostiamoci poi di una distanza opportuna da questo punto a un altro lungo una direzione prefissata. Da questo secondo punto continuiamo lungo la stessa direzione, spostandoci della medesima distanza, e così via. Ogni volta che ci fermiamo, guardiamo dove siamo e guardiamoci attorno. Se il solido è amorfo, a ogni sosta non ci troveremo mai su un atomo dello stesso tipo e con un intorno che sia lo stesso di quello di partenza (Figura 2.4a). In un cristallo, se scegliamo la direzione e la distanza di cui muoverci in modo ispirato, sì (Figura 2.4b).

L'esultanza di Friedrich, Knipping e von Laue quando misurarono le prime figure di diffrazione da parte di un solido cristallino (vedi Figura 4.10) fu dovuta al fatto che (come von Laue si aspettava) erano molto diverse da quelle di un gas, un liquido, o un solido amorfo, tanto è vero che per le figure di diffrazione di raggi X da parte di materiali cristallini si parla di **diffrazione**. Gli sforzi per capire quelle prime straordinarie immagini segnarono l'inizio della **cristallografia a raggi X** e sono descritti nel Capitolo 4.

2.5 I cristalli diffrangono i raggi X

Iniziamo ora a familiarizzare con il fatto che quando i raggi X investono un cristallo si genera una **figura di diffrazione** che appare formata da macchie (ciascuna delle quali è chiamata **massimo di diffrazione** o **riflesso**). In Figura 2.5 possiamo apprezzare un composto molecolare, un cristallo formato da questo composto e un'immagine di diffrazione dello stesso. Al centro dell'immagine, il fermapagge e il suo supporto proiettano un'ombra chiara. I massimi di diffrazione più vicini al centro dell'immagine, dovuti ai raggi diffratti dal cristallo che formano un angolo relativamente piccolo con la direzione della radiazione X incidente sul cristallo, si chiamano massimi di diffrazione a **bassa risoluzione**; quelli prossimi al margine dell'immagine, dovuti ai raggi diffratti che formano un angolo relativamente grande con la direzione della radiazione X incidente sul cristallo, si chiamano massimi di diffrazione ad **alta risoluzione**. Questa terminologia deriva dal fatto che i massimi di diffrazione maggiormente deviati rispetto al fascio incidente consentono di ricavare i dettagli più fini delle strutture cristalline e molecolari, mentre quelli meno deviati forniscono solo dettagli grossolani (al riguardo si veda il Capitolo 5).

Nel Capitolo 4, dedicato alla storia della diffrazione, potrete leggere dei primi esperimenti di diffrazione su cristalli (Sezione 4.6) e polveri cristalline (Sezione 4.8). Nel Capitolo 3 cercheremo di capire come si originano le figure di diffrazione. Nel Capitolo 5 apprendremo come si misurano e interpretano tali figure. Nelle prossime Sezioni, invece, vediamo più da vicino come si descrive la simmetria di un cristallo.

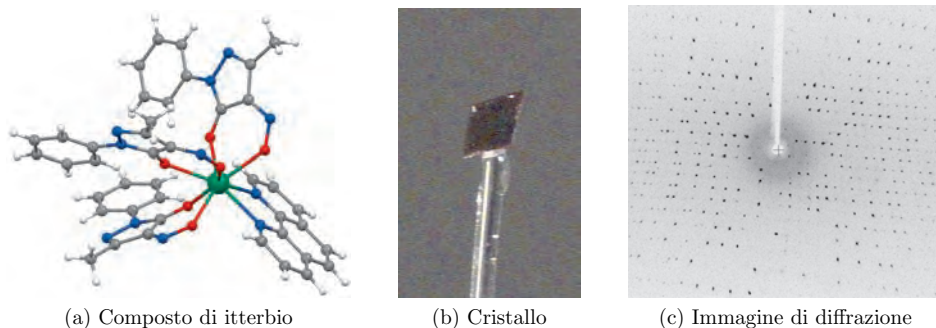


Figura 2.5: a) La molecola è un composto di itterbio che, irraggiato con radiazione ultravioletta, riemette radiazione nel vicino infrarosso, per applicazioni nel settore fotovoltaico. Itterbio, verde; ossigeno, rosso; azoto, blu; carbonio, grigio scuro; idrogeno, grigio chiaro. b) Cristallo del composto in a), sulla fibra di vetro porta-campione. c) Immagine di diffrazione di raggi X del cristallo in b).

2.6 Un cristallo 2D è un solido speciale

In questa Sezione, prima di descrivere i cristalli che più ci interessano, quelli tridimensionali, effettuiamo una breve digressione sui cristalli di dimensionalità inferiori, che sono

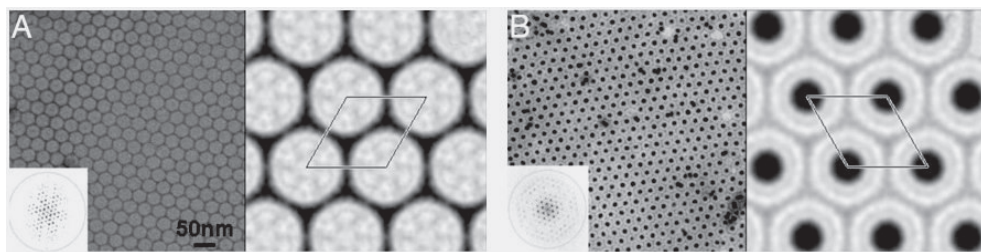


Figura 2.6: Cristalli bidimensionali. a) A sinistra: immagine al microscopio elettronico di un cristallo 2D di virus del mosaico della bietola (BMV). Nell'inserto nell'angolo in basso a sinistra, un'immagine di diffrazione di elettroni dello stesso cristallo. A destra: il parallelogramma della cella unitaria 2D sovrapposto alla densità elettronica dello stesso cristallo (il lato di cella è di $260 \text{ \AA}$). b) Come in a), ma per un cristallo 2D formato da particelle d'oro racchiuse nel capsido del virus in a). Il lato di cella è di $250 \text{ \AA}$. Immagini tratte da [21] e riprodotte nel rispetto della Licenza Creative Commons.

importanti in scienza dei materiali, quando si studino film sottili, e in cristallografia di proteine di membrana.

Ipotetici cristalli monodimensionali sono difficili da ottenere (una fila di atomi lo sarebbe, o una singola catena polimerica, se riuscissimo ad estenderle nello spazio e a renderle abbastanza rigide da poterle manipolare come oggetti solidi - il che non sarebbe facile, come si può immaginare). Al contrario, i **cristalli bidimensionali** ("cristalli 2D") sì che crescono: sono solidi sottilissimi (il loro spessore è spesso quello di una molecola), eppure sono solidi a tutti gli effetti. Dato che lo spessore è così sottile che si può trascurare, si considera che questi oggetti abbiano solo due dimensioni.

I cristalli 2D sono cristalli perché posseggono ordine traslazionale lungo due direzioni non collineari. Queste due direzioni speciali, assieme alle due distanze di cui ci si deve muovere per ritrovare atomi e/o molecole chimicamente identici a quelli del punto di partenza e con gli stessi intorni atomici (come accade alla piovra esploratrice della Figura 2.4b), definiscono i lati di un parallelogramma chiamato la **cella unitaria** del cristallo. Ognuna delle due direzioni speciali lungo cui il cristallo si ripete si chiama **asse** del cristallo e ciascuna delle due distanze con cui ha luogo la ripetizione è chiamata **lato** della cella unitaria. In Figura 2.6 possiamo apprezzare alcune immagini di cristalli 2D, ottenute mediante diffrazione di elettroni,⁸ con le loro celle unitarie.

Esploriamo a tappe il cristallo 2D lungo direzioni parallele ai due assi di cella, facendo sosta ogniquale volta si sia percorso un multiplo del lato di cella: l'insieme infinito di punti che individuano le soste che abbiamo effettuato si chiama **reticolo cristallino**. In altre parole,

⁸Ebbene sì, anche gli elettroni e i neutroni possono essere diffratti: in virtù del dualismo onda-particella proposto da Louis Victor Pierre Raymond de Broglie nel 1924, le particelle subatomiche posseggono infatti alcuni comportamenti assimilabili a quelli delle onde. La diffrazione di elettroni venne confermata per la prima volta nel 1927 mediante due esperimenti indipendenti. All'università di Aberdeen, in Gran Bretagna, George Paget Thomson fece passare un fascio di elettroni attraverso un film sottile di un metallo e osservò una figura di diffrazione. Ai laboratori Bell, negli Stati Uniti d'America, Clinton Joseph Davisson e Lester Halbert Germer ottennero invece diffrazione di elettroni mediante un cristallo di nichel. Per il loro lavoro, nel 1937 Thomson e Davisson vennero insigniti del Premio Nobel per la fisica.

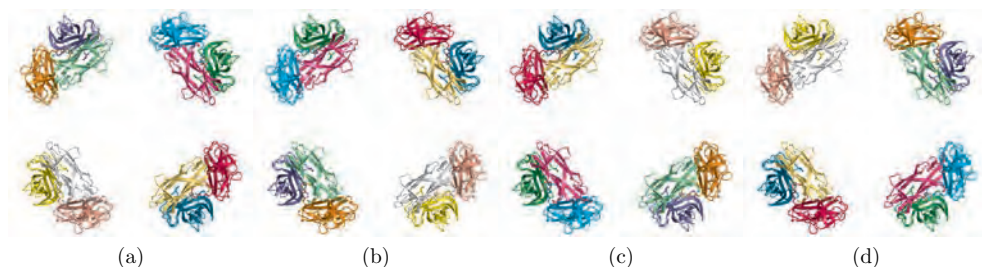


Figura 2.7: Asse quaternario di rotazione. Tutte le molecole sono identiche ma, per riuscire a seguirle quando applichiamo l'operazione di simmetria, sono colorate diversamente. a) Quattro trimeri nel cristallo della adesina AFAE-3 del batterio *Escherichia coli*, Codice della *Protein Data Bank* 1usz. b) Gli stessi trimeri dopo una rotazione di 90° in senso antiorario attorno alla direzione ortogonale al piano della pagina. c) Gli stessi trimeri dopo una seconda rotazione di 90° attorno alla medesima direzione. d) Gli stessi trimeri dopo una terza rotazione di 90° .

scegliamo un punto nel cristallo come origine arbitraria (a coordinate (0,0)): tutti i punti che mostrano intorno atomici identici all'intorno dell'origine, grazie all'ordine traslazionale presente nel cristallo, ne definiscono il reticolo. Un vettore che unisca l'origine a un punto del reticolo si chiama **vettore reticolare**. Spostandosi nel cristallo da una cella arbitraria lungo un vettore reticolare l'intero contenuto della cella si ripete nello spazio!

Idealmente, un cristallo bidimensionale dovrebbe avere dimensioni infinite. Di fatto, definiamo cristallo una porzione di materia che si estende in ogni direzione per una distanza multipla di un fattore perlomeno centomila o un milione di volte la lunghezza del lato di cella. Quindi, se la cella unitaria ha dimensioni dell'ordine dei nanometri,⁹ un cristallo bidimensionale cresce con dimensioni almeno di centinaia di micrometri,¹⁰ ovvero pochi decimi di millimetro.

2.7 Elementi di simmetria

Oltre alla **simmetria traslazionale**, che abbiamo discusso nelle Sezioni precedenti, un cristallo può possedere simmetrie addizionali, ciascuna associata a una specifica **operazione di simmetria**. Un'operazione di simmetria è un'azione che, esercitata (fisicamente o idealmente) su un oggetto, non risulta in alcun cambio apparente dell'oggetto stesso. In altre parole, quando si effettua un'operazione di simmetria su di un oggetto, ogni atomo dell'oggetto si sovrappone a un altro atomo da esso indistinguibile (per esempio, un atomo di ossigeno di un certo intorno chimico finisce al posto occupato in precedenza da un altro atomo di ossigeno con lo stesso intorno chimico). La descrizione dell'operazione di simmetria è il cosiddetto **elemento di simmetria**.

Per capire cosa si intende con operazione ed elemento di simmetria, consideriamo alcune molecole in un cristallo di adesina batterica: l'adesina batterica si organizza in trimeri; nella

⁹Un nanometro equivale a un milionesimo di metro, 10^{-9} m.

¹⁰Un micrometro equivale a un milionesimo di metro, 10^{-6} m.

Figura 2.7a sono rappresentati quattro trimeri. La disposizione reciproca dei trimeri è tale che, se ruotiamo il cristallo di 90° in senso antiorario attorno alla direzione perpendicolare alla pagina, ogni trimero va a occupare la posizione precedentemente occupata da un altro trimero. Se ripetiamo la rotazione una seconda volta, e una terza, al termine di ogni rotazione osserviamo che ciascuno dei trimeri ne sostituisce uno della configurazione originaria (Figure 2.7b-d). L'operazione di simmetria applicata in questo caso è la rotazione di 90° e l'elemento di simmetria associato è l'**asse quaternario di rotazione**.

Mentre effettuiamo le quattro rotazioni attorno all'asse quaternario di rotazione, immaginiamo di poter seguire dove si posizionino *tutti* i trimeri presenti nel cristallo (ovvero anche quelli che non abbiamo mostrato nella Figura 2.7): se, dopo ogni rotazione di 90° , ogni trimero va a occupare la posizione precedentemente occupata da un altro, il cristallo appare identico a come era prima della rotazione. Possiamo dire che questo cristallo possiede, come elemento di simmetria cristallografica, un asse quaternario di rotazione: l'operazione di simmetria corrisponde a una rotazione di 90° , ovvero $360/4^\circ$.

In generale, si può descrivere la simmetria posseduta da un oggetto elencandone gli elementi di simmetria. Nei cristalli, gli elementi di simmetria privi di componente traslazionale, detti **elementi di simmetria puntuale** in quanto lasciano fisso almeno un punto dell'oggetto, sono classificabili in quattro diverse categorie:

1. **Assi di rotazione**: simboli 1, 2, 3, 4, 6.
2. **Piano di riflessione**: simbolo m .
3. **Centro di inversione**: simbolo i .
4. **Assi di rotoinversione**: simboli $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ e $\bar{6}$.

Si può dimostrare che queste operazioni di simmetria puntuale si possono combinare in soli 32 modi, a dare le 32 **Classi di simmetria puntuale cristallografica**. Nelle prossime Sezioni esamineremo più da vicino singolarmente i quattro tipi di elementi di simmetria puntuale nei cristalli.

2.7.1 Rotazione e asse di rotazione

L'esempio della Figura 2.7 dovrebbe averci aiutato a comprendere un aspetto importante: se un oggetto si sovrappone su sé stesso ogni volta che lo si ruota attorno a un asse di uno specifico arco di circonferenza, allora l'oggetto possiede quell'**asse di rotazione** come elemento di simmetria. La Figura 2.8a mostra schematicamente l'effetto della presenza di un asse binario di rotazione: ciascuna delle due bandiere può essere riprodotta ruotando l'altra di 180° attorno all'asse binario, nel caso specifico coincidente con l'asse y . L'operazione di simmetria corrispondente è una rotazione di 180° attorno a quell'asse. L'asse binario ha simbolo 2; in generale, un asse di simmetria di ordine N ha simbolo N e implica una rotazione attorno a sé stesso di $360/N^\circ$.

La Tabella 2.1 elenca gli elementi di simmetria rotazionale che i cristalli possono possedere. L'elemento con simbolo 1 è definito identità: esso implica una rotazione di $360/1^\circ$, equivalente a non ruotare affatto l'oggetto. Si noti che nei cristalli si possono trovare assi di rotazione di ordine 2, 3, 4 e 6, mentre assi di rotazione di ordine 5, 7, 8 e di ordini superiori non sono ammissibili.¹¹

¹¹Questo tuttavia non significa che una singola molecola non li possa possedere. La spiegazione di

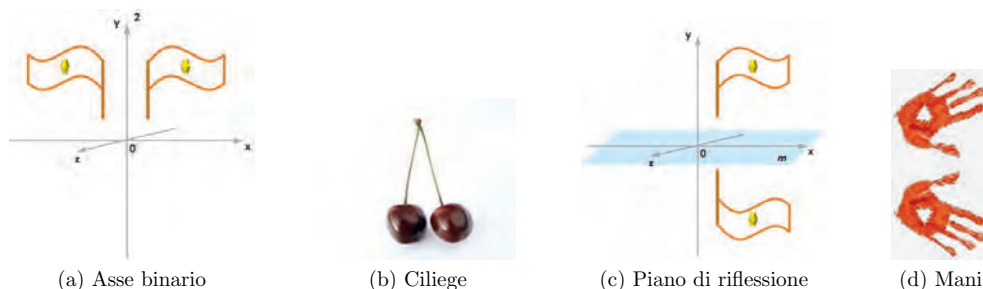


Figura 2.8: Asse binario e piano di riflessione. a) Un asse binario di rotazione parallelo all'asse y mette in relazione le due bandiere. b) Un asse binario verticale, giacente sul piano del foglio, mette in relazione due ciliege (immaginiamole identiche). c) Un piano di riflessione perpendicolare all'asse y mette in relazione le due bandiere. d) Un piano di riflessione mette in relazione un paio di mani.

2.7.2 Riflessione e piano di riflessione

La **riflessione** è un'operazione che può descriversi nel modo seguente: si immagini uno specchio (riflettente da ambo i lati) che taglia in due un oggetto; se il riflesso di ogni metà si sovrappone all'altra metà, si dice che l'oggetto possiede un **piano di riflessione**. La Figura 2.8c illustra il piano di riflessione. Per esempio, una tazza ha un piano di riflessione che passa per il manico e la divide in due; un corpo umano, almeno esternamente, possiede un piano di riflessione, che lo attraversa longitudinalmente riflettendo la metà destra nella sinistra e viceversa. Il simbolo di un piano di riflessione cristallino è m . Se un cristallo contiene molecole che non si sovrappongono alle proprie immagini speculari¹² senza contenere molecole che siano le loro immagini speculari, non può possedere alcun piano di riflessione: solo i cristalli che contengono molecole che possiedono un piano di riflessione, o quantità eguali di molecole speculari, possono avere piani di riflessione.

2.7.3 Inversione e centro di inversione

Il terzo tipo fondamentale di operazione di simmetria puntuale è l'**inversione** attraverso un punto, l'elemento di simmetria puntuale chiamato **centro di inversione**. Come per

Tabella 2.1: Assi di simmetria rotazionale nei cristalli

Asse	Ordine	Angolo di Rotazione ($^{\circ}$)	Simbolo
Identità	1	0(360)	1
Binario	2	180	2
Ternario	3	120	3
Quaternario	4	90	4
Senario	6	60	6

questa evidenza esula dallo scopo di questo libro, ma il lettore a cui interessi potrà per esempio cercare materiale sul lavoro di Roger Penrose e sulla **tassellazione del piano**.

¹²Si parla di molecole **chirali**, come le proteine o gli acidi nucleici, si veda anche a pagina 145.

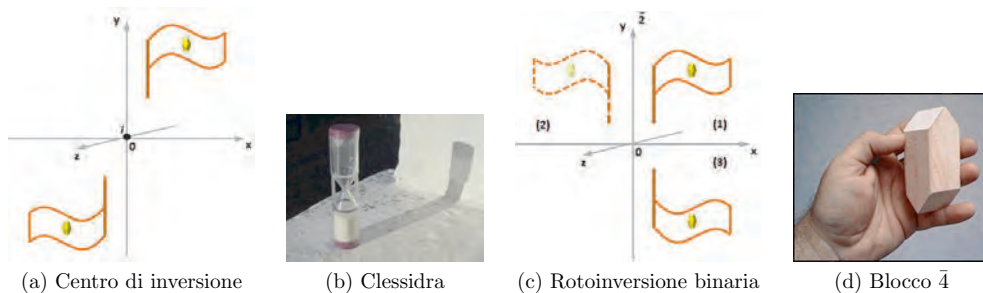


Figura 2.9: Centro di inversione e asse binario di rotoinversione. a) Un centro di inversione coincidente con l'origine mette in relazione le due bandiere. b) Un centro di inversione situato al centro di una clessidra mette in relazione le sue due parti (ignorando la sabbia al suo interno). c) Un asse binario di rotoinversione mette in relazione la bandiera (1) con la bandiera (3): la bandiera (1) viene inizialmente ruotata attorno all'asse binario, coincidente con l'asse y , a dare la bandiera "virtuale" (2); quest'ultima, per inversione rispetto al centro di inversione coincidente con l'origine del sistema di riferimento, va a dare la bandiera (3). Si noti, per confronto con la Figura 2.8c, che l'asse di binario di rotoinversione ha lo stesso effetto di un piano di riflessione perpendicolare all'asse. d) Un blocco di legno avente un asse $\bar{4}$ (per gentile concessione di Bob Keller, <http://www.rockhounds.com>).

tutte le operazioni di simmetria, dobbiamo specificare come l'inversione agisce sull'oggetto: ogni punto di un oggetto viene spostato lungo una linea passante per il centro di inversione, coincidente con il centro dell'oggetto, fino a una distanza dal centro di inversione uguale a quella originaria ma dal lato opposto. Il simbolo di un centro di inversione è i . Gli oggetti che hanno un centro di inversione si possono descrivere come formati da coppie di punti equidistanti dal centro di inversione stesso. Un esempio di tale oggetto è la clessidra (ignorando la sabbia al suo interno, Figura 2.9b). La Figura 2.9a illustra schematicamente l'azione di un centro di inversione: ognuna delle due bandiere può essere riprodotta dall'altra per inversione attraverso l'origine del sistema di riferimento.

2.7.4 Rotoinversione

La **rotoinversione** è un'operazione di simmetria puntuale composta, generata dall'applicazione successiva di una rotazione attorno a un asse e di una inversione rispetto a un centro giacente sull'asse. Il simbolo di un asse di rotoinversione contiene un segno meno ("−") sopra al simbolo della rotazione: un asse di rotoinversione di ordine N ha simbolo $\bar{N}$. La Figura 2.9c rappresenta schematicamente l'effetto di un asse binario di rotoinversione, $\bar{2}$, mentre la Figura 2.9d illustra un oggetto che possiede un asse quaternario di rotoinversione, $\bar{4}$. Si noti che la rotazione e l'inversione, separatamente, non sono necessariamente simmetrie possedute da un oggetto che possieda rotoinversione: per esempio, il blocco di legno nella Figura 2.9d, che ha simmetria $\bar{4}$, non possiede né un asse di rotazione quaternario né un centro di inversione. Un cristallo può possedere solo assi di rotoinversione di ordine $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ e $\bar{6}$.

2.8 Operazioni ed elementi di simmetria spaziale

Oltre alla simmetria traslazionale e agli elementi di simmetria puntuale, un cristallo può inoltre possedere elementi di simmetria spaziale, che non lasciano inalterato nemmeno un punto dell'oggetto. Gli elementi di simmetria spaziale sono classificabili in due diverse categorie: **assi di rototraslazione** e **piani con scorrimento**.

2.8.1 Rototraslazione e asse di rototraslazione

Se alla rotazione attorno a un asse segue una traslazione lungo la direzione dell'asse, si ottiene un **asse di rototraslazione** (o asse elicoidale). Gli assi elicoidali nei cristalli sono paralleli a un asse della cella unitaria e le traslazioni ad essi associate sono frazioni del lato di cella lungo quell'asse (per esempio un mezzo, un terzo, un quarto o un sesto). Il simbolo di un asse di rototraslazione è quello dell'asse di rotazione corrispondente, N , a cui si aggiunge un numero intero p per pedice, N_p , che corrisponde a una rotazione di $360/N^\circ$ accompagnata da una traslazione di lunghezza p/n volte quella del lato di cella parallelo all'asse elicoidale. Gli assi di rotoinversione che si possono trovare nei cristalli sono raccolti nella Tabella 2.2. Nella Figura 2.15b si illustra la cella unitaria di un cristallo di Lego®, mentre nelle Figure 2.15c e 2.15d sono apprezzabili due cristalli formati da quattro celle unitarie. Potete convincervi che, in ambo i casi, il cristallo ha un asse elicoidale di simmetria 4_2 .

Tabella 2.2: Assi di rototraslazione nei cristalli

Asse elicoidale	Ordine	Angolo di Rotazione ($^\circ$)	Frazione di cella	Simbolo
Binario	2	180	$1/2$	2_1
Ternario	3	120	$1/3$	3_1
			$2/3$	3_2
Quaternario	4	90	$1/4$	4_1
			$1/2$	4_2
			$3/4$	4_3
Senario	6	60	$1/6$	6_1
			$1/3$	6_2
			$1/2$	6_3
			$2/3$	6_4
			$5/6$	6_5

2.8.2 Scorrimento e piano con scorrimento

Nei cristalli si possono trovare anche **piani con scorrimento**: l'operazione ad essi associata è una riflessione attraverso un piano seguita da una traslazione, tipicamente lungo

un asse o una diagonale della cella unitaria. I simboli dei piani con scorrimento sono lettere minuscole che indicano la direzione dello scorrimento; per esempio, a , b e c per i piani con scorrimento lungo gli assi di cella; n quando la traslazione ammonta a metà di una diagonale di faccia; d quando la traslazione è un quarto di una diagonale di faccia o di cella.

2.8.3 Le simmetrie dei cristalli 2D

Molte decorazioni per carta da parati, se questa è attaccata a un muro con regolarità, e sempre che la stanza sia grande a sufficienza, forniscono un buon esempio di disegno che si ripete in due dimensioni, come accade per i cristalli bidimensionali. La carta da parati più semplice ha una decorazione che si ripete solo lungo la direzione del rotolo. Dopo aver incollato un rotolo di questo tipo, se i successivi vengono incollati senza ruotarli e prestando attenzione ad allinearli ai precedenti, fino a coprire l'intero muro, si può generare la parete a simmetria più semplice. Questa parete possiede solo simmetria traslazionale, come illustrato in Figura 2.10a.

Se invertiamo ogni rotolo sottosopra rispetto al precedente, avremo una parete che, oltre alle due periodicità orizzontale e verticale, possiede un asse binario, come illustrato in Figura 2.10b. In funzione del disegno sulla carta da parati e del modo in cui la si incolla (ovvero in funzione degli elementi di simmetria puntuale e spaziale posseduti dalla parete), si generano 17 possibili pareti, ovvero 17 **Gruppi planari** (o **Gruppi di carta da parati**). Si può dimostrare che sono possibili solo simmetrie oblique, rettangolari, quadrate, trigonali ed esagonali.

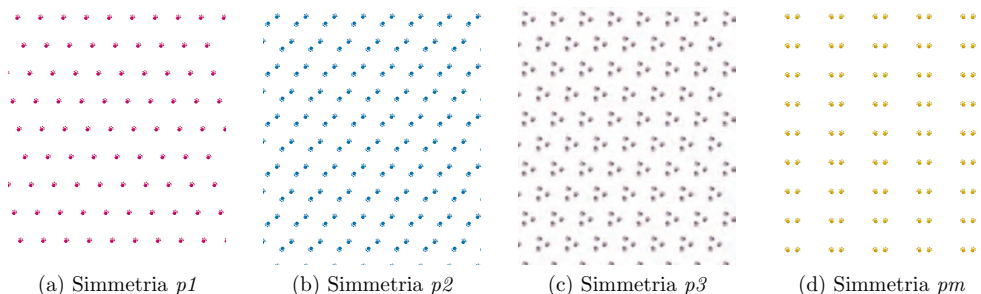
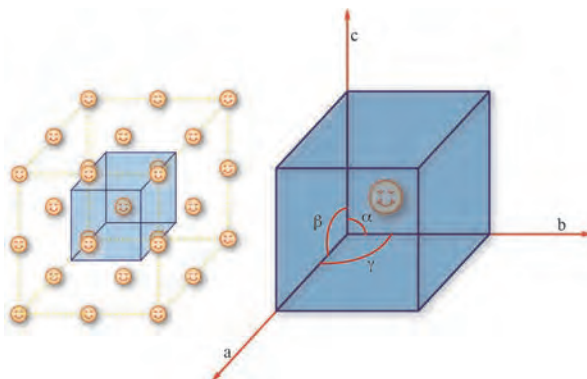


Figura 2.10: Esempi di gruppi planari, o gruppi di carta da parati. a) Una parete di simmetria $p1$. Non esistono elementi di simmetria oltre alla traslazione lungo due direzioni del piano. b) Una parete di simmetria $p2$. In questo caso, oltre alle traslazioni che individuano la cella unitaria bidimensionale, esistono assi di rotazione binari in direzione perpendicolare al piano della pagina. c) Una parete di simmetria $p3$. Oltre alle traslazioni reticolari, esistono assi di rotazione ternari in direzione perpendicolare al piano della pagina. d) Una parete di simmetria pm . Oltre alle traslazioni reticolari, esistono piani di riflessione disposti ortogonalmente al piano della pagina.

Quanto appena spiegato vale anche per i cristalli reali sebbene, trattandosi di oggetti che crescono senza che si possa controllarne completamente la crescita, è impossibile ottenere la simmetria che si vuole: a differenza della carta da parati, la materia si sistema nei

Figura 2.11: Rappresentazione schematica di una cella unitaria: in evidenza, i lati e gli angoli di cella, nonché gli atomi che si trovano nella cella. Figura per gentile concessione di Daniel Badía Martínez.



cristalli con una simmetria che noi possiamo rilevare e magari riprodurre *a posteriori*, ma non controllare o indurre *a priori*.

2.9 Un cristallo 3D è un solido ancora più speciale

Tra l'80% e il 90% dei solidi presenti sulla Terra sono cristalli. Il nostro pianeta è costituito per la maggior parte di minerali, ma ci imbattiamo in solidi cristallini anche durante la vita quotidiana: lo zucchero da tavola, il sale da cucina, il ghiaccio nel gelato, il cacao nel cioccolato, i principi attivi e alcuni eccipienti dei farmaci, il carbonato di calcio nel guscio delle uova, il silicio nei *microchip*, *etc.* sono esempi di solidi cristallini con cui veniamo a contatto giornalmente. È altresì vero che ottenere l'ordine tridimensionale che caratterizza i cristalli può non essere banale. Per esempio, se tentate di crescere dei cristalli dallo zucchero fuso (invece di seguire la Ricetta no. 6 nel Capitolo 8, otterrete solo una massa di caramello e vi convincerete che la crescita dei cristalli non è da dare per scontata: piuttosto, è un piccolo trionfo termodinamico in cui un sistema si ordina spontaneamente (a spese del disordine universale).

In tal senso, gli studiosi dei cristalli sono forse tra i pochi che non si stupiscono più di tanto dei solidi cristallini, ma possiamo a ragione considerare un cristallo tridimensionale un solido ancora più speciale di uno bidimensionale. Un cristallo tridimensionale cresce in tre direzioni e la periodicità si estende in tre dimensioni. A differenza di un solido amorfo, dunque, un cristallo tridimensionale possiede tre direzioni “speciali” lungo le quali la materia si ripete periodicamente¹³: ognuna di esse si chiama **asse di cella** (Figura 2.11). Per convenzione, gli assi si indicano con le lettere a , b e c . L'angolo formato da ogni paio di assi si chiama **angolo di cella**. Per convenzione, gli angoli di cella si indicano con le lettere α (angolo tra gli assi b e c), β (angolo tra gli assi a e c) e γ (angolo tra gli assi a e b). La distanza che caratterizza la ripetizione periodica lungo ogni asse si chiama **lato di cella**. Complessivamente, i lati e gli angoli di cella sono definiti **parametri di cella**. Il volume di cristallo definito dai tre assi e dalle tre facce della cella è un parallelepipedo che si chiama **cella unitaria**. I lati di cella sono dell'ordine del decimo di miliardesimo di metro, un'unità di misura che si chiama **Ångström** (simbolo Å; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), in onore

¹³Se la densità di elettroni al punto $\mathbf{r}$ si indica con $\rho(\mathbf{r})$, la periodicità del cristallo per traslazione di un vettore reticolare generico $\mathbf{D}$ si esprime: $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{D})$.

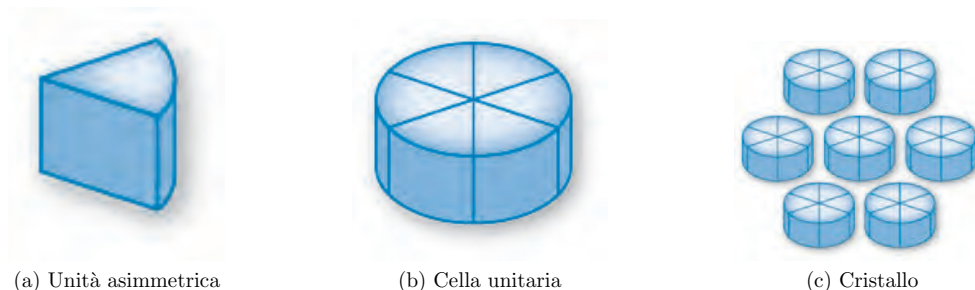


Figura 2.12: Unità asimmetrica, cella unitaria e cristallo. a) Una fetta di torta è l'unità asimmetrica. b) La torta è la cella unitaria. c) Sette celle di un cristallo di torte. Figura per gentile concessione di Daniel Badía Martínez.

del fisico svedese Anders Jonas Ångström, uno dei padri della spettroscopia. Il volume della cella unitaria si indica con V e ha dimensioni dell'ordine degli $\text{\AA}^3$. Anche nel caso di un cristallo tridimensionale possiamo definire un reticolo cristallino, ovvero l'insieme infinito di punti che, grazie all'ordine traslazionale presente nel cristallo, mostrano intorno atomici identici all'intorno del punto scelto come origine.

2.10 Per descrivere un cristallo basta la sua cella unitaria

Un cristallo ideale può pensarsi costituito da infinite celle unitarie, tutte contenenti la medesima porzione di materia. Per sovrapporre una cella su un'altra basta muoverla lungo ognuno dei tre assi di un multiplo intero del lato di cella lungo quell'asse. Naturalmente, un cristallo non è un magazzino pieno che contiene scatoloni affiancati e impilati: un cristallo è composto di atomi, come ogni porzione di materia, e in esso non si trovano scaffalature, divisioni o pareti. Il concetto di cella unitaria, tuttavia, è molto utile: scelta una cella unitaria e descritta la materia in essa contenuta (ovvero noti i parametri di cella e le **coordinate atomiche** x, y, z di tutti gli atomi nella cella), si può specificare la posizione di uno qualsiasi dei miliardi di miliardi di atomi del cristallo semplicemente applicando all'atomo identico presente nella cella di riferimento le tre traslazioni che, a partire da tale cella, portano a quella in cui si trova l'atomo che ci interessa descrivere.

Proprio perché la cella unitaria è un costrutto umano utile alla descrizione del cristallo e non una realtà tangibile ed esistente indipendentemente dal cristallografo (come invece il cristallo stesso, che esiste anche se nessuno lo descrive), la scelta della cella unitaria non è univoca. Per esempio, dato che tutte le celle sono equivalenti per traslazione, al cristallografo rimane un'infinita libertà di decidere quale sia la cella di riferimento. Detto questo, col tempo in cristallografia si sono sviluppate delle convenzioni per aiutare la comunicazione tra i cristallografi e uniformare la descrizione delle strutture cristalline: si sceglie spesso la cella unitaria di volume minimo possibile e si assegnano i nomi degli assi seguendo un ordine che dipende dalla simmetria.

In realtà, quando un cristallo possiede ulteriori simmetrie oltre alla simmetria traslazionale, e queste siano note, è possibile descrivere l'intero cristallo specificando una porzione

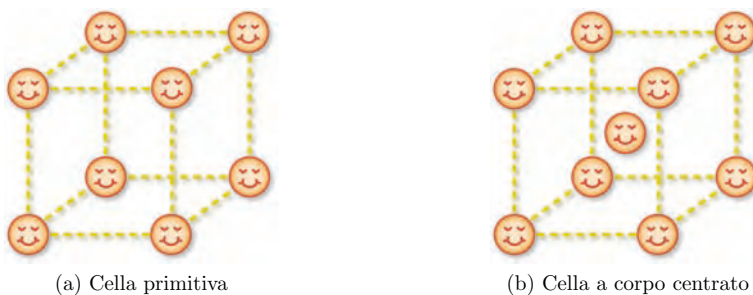


Figura 2.13: Rappresentazione schematica di a) una cella unitaria di un reticolo primitivo, **P**, e b) di una cella unitaria di un reticolo a corpo centrato, **I**. Figura per gentile concessione di Daniel Badía Martínez.

della cella unitaria che si chiama **unità asimmetrica**. Sarebbe come descrivere un cristallo fatto da torte, ogni torta divisa in sei fette, dando la descrizione di una fetta soltanto, e specificando che ogni fetta si ottiene ruotando la precedente di un angolo di $\frac{360^\circ}{6} = 60^\circ$ (vedi figura 2.12). L'unità asimmetrica del cristallo è definita come la porzione minima di materia che, congiuntamente alla specifica della simmetria del cristallo, consente il calcolo delle posizioni atomiche di tutti gli atomi del cristallo. Nella Figura 2.15a si illustra un'unità asimmetrica di un cristallo di Lego®. In quel cristallo la cella (Figura 2.15b) è costituita da quattro unità asimmetriche tutte identiche tra loro, e correlate da un asse elicoidale quaternario 4_2 .

2.11 Primitivo o centrato?

Questa domanda non riguarda il carattere del(la) vostro(a) amico(a) ideale (che probabilmente dovrebbe avere un carattere un po' centrato per certe cose e un po' primitivo per altre), bensì i reticoli cristallini. Oltre alle traslazioni definite dai lati di cella, alcuni cristalli posseggono ulteriori elementi di simmetria traslazionale. Il fisico, cristallografo e meteorologo francese Auguste Bravais fu il primo a mostrare che i **reticoli cristallini** si classificano in due gruppi fondamentali:

1. **Reticoli primitivi** (simboli **P,R**): tutti i punti che individuano le traslazioni possibili nel cristallo sono vertici di una cella unitaria, vedi Figura 2.13a.
2. **Reticoli centrati** (simboli **A,B,C,F,I,H**): oltre ai vertici delle celle unitarie, ci sono ulteriori punti reticolari che possono trovarsi al centro di due facce opposte della cella (reticoli a faccia centrata **A,B** e **C**); al centro di ogni faccia (reticolo a facce centrate **F**); al centro della cella (reticolo a corpo centrato **I**), vedi Figura 2.13b. Esiste altresì un reticolo centrato con due punti reticolari lungo una diagonale della cella (**reticolo romboedrico centrato, H**).

A ulteriore testimonianza del fatto che le celle unitarie e i reticoli cristallini non sono entità reali, ma insiemi geometrici con i quali il cristallografo descrive un cristallo, vogliamo qui menzionare che c'è sempre più di un modo di scegliere una cella unitaria (per esempio

accorrandone due, o tre, o un numero intero qualunque). Allo stesso modo, anche la scelta del reticolo che descrive la periodicità traslazionale di un cristallo è in certa misura arbitraria: in particolare, se si è disposti a scegliere una cella unitaria più larga del minimo indispensabile, è sempre possibile descrivere un cristallo avente reticolo primitivo con un reticolo centrato.¹⁴

2.12 Classificazione dei cristalli per simmetria

È possibile classificare ogni cristallo anche a seconda della *simmetria rotazionale* che possiede. Esistono sette possibili tipologie di simmetrie rotazionali, ovvero sette possibili **sistemi cristallini**:

1. I cristalli meno simmetrici, che non posseggono elementi di simmetria rotazionale, appartengono al sistema cristallografico **triclinico**.
2. I cristalli che possiedono un solo asse binario sono parte del sistema cristallografico **monoclinico**.
3. I cristalli che vantano tre assi binari ortogonali l'uno all'altro sono **ortorombici**.
4. I cristalli con un asse ternario appartengono al sistema cristallografico **trigonale**.
5. I cristalli che hanno un asse quaternario sono parte del sistema cristallografico **tetragonale**.
6. I cristalli con un asse senario sono **esagonali**.
7. Infine, i cristalli che posseggono quattro assi ternari orientati tra loro come le diagonali di corpo del cubo sono **cubici**.

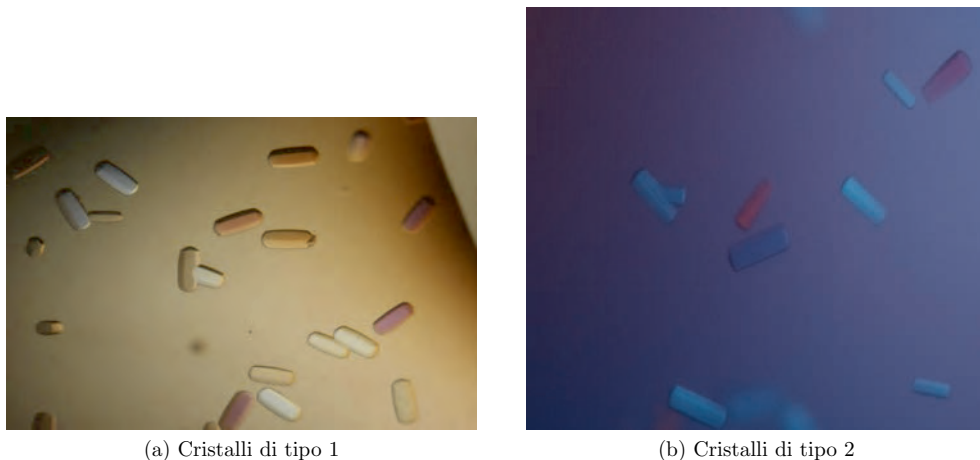
All'interno di ogni sistema cristallino, a seconda del tipo di assi di rotazione e della loro orientazione, i cristalli si suddividono ulteriormente in 11 categorie, chiamate **classi di Laue**.

Quando infine si consideri la lista dettagliata degli elementi di simmetria del cristallo, analogamente a quanto visto nella sezione sui cristalli bidimensionali, ogni cristallo 3D appartiene a uno dei 230 **gruppi spaziali**, per la prima volta elencati da Fedorov e Schönflies nell'ultima decade del 1800.

2.12.1 Simmetrie micro- e macro-scopiche

La simmetria di cui abbiamo parlato finora è quella a livello atomico, che può influenzare quella macroscopica. Molta della mineralogia dal secolo XIX fino ad oggi ha riguardato l'osservazione delle facce dei cristalli, e le deduzioni circa la **simmetria microscopica** a partire dalla **simmetria macroscopica**. Il Capitolo 7 illustra i meccanismi responsabili dell'aspetto macroscopico dei cristalli. In questa Sezione, vogliamo semplicemente

¹⁴Per esempio cristalli con reticolo primitivo romboedrico (simbolo **R**) sono spesso per comodità descritti usando un equivalente reticolo romboedrico centrato (simbolo **H**) che corrisponde a una cella di volume tre volte più grande.



(a) Cristalli di tipo 1

(b) Cristalli di tipo 2

Figura 2.14: Cristalli del dominio N-terminale della proteina umana ING5, cresciuti da Jhon Alexander Rodriguez Buitrago, CIC BioGUNE, Bilbao, Paese Basco, Spagna. a) Cristalli cresciuti in 0,1 M acido 2-(N-morfolino)etansolfonico (MES) pH 6,5, 20% metilpentandiolo (MPD), isopropanolo 4%. b) Cristalli cresciuti in 0,1 M MES pH 6,5, MPD 20-24%, polietilenglicole 3350 2-4%.

sottolineare che la simmetria apparente e quella microscopica di un cristallo non sempre corrispondono. Consideriamo i due tipi di cristalli nella Figura 2.14, entrambi ottenuti dalla medesima proteina: le condizioni di cristallizzazione sono lievemente differenti, e così pure la morfologia apparente; ma i dati di diffrazione raccolti da campioni del tipo 2.14a e del tipo 2.14b, una volta analizzati, rivelano la medesima simmetria e celle e impacchettamenti pressoché identici. Come possiamo spiegare la morfologia diversa di cristalli che hanno la stessa struttura microscopica?

Pensiamo a una cella unitaria come quattro mattoncini di Lego[®], Figura 2.15b. Due diversi parallelepipedi costruiti assemblando quella cella (Figure 2.15c e 2.15d) possono avere forma differente, ma costituiscono semplicemente due modi di crescere lo stesso cristallo. Si capisce allora che l'aspetto macroscopico di due cristalli della stessa sostanza può differire, sebbene essi abbiano la stessa cella e la stessa simmetria. Talvolta è vero anche il viceversa: due cristalli possono avere celle di dimensioni assai simili, ma diversa simmetria (vedi Figura 5.6). Non è allora sempre banale decidere sulla simmetria di un cristallo a partire dalla cella unitaria!

2.13 Piani reticolari e indici di Miller

Consideriamo un cristallo con una cella unitaria di lati **a**, **b**, e **c**. Un piano che passi per almeno un punto reticolare e intersechi gli assi del reticolo cristallino staccando su di essi segmenti di lunghezza a/h , b/k e c/l , rispettivamente (dove h, k, l sono numeri interi) o segmenti che siano multipli interi di quelle lunghezze, si chiama **piano reticolare**. Una volta scelto un piano reticolare, per traslazioni lungo vettori reticolari si può generare un

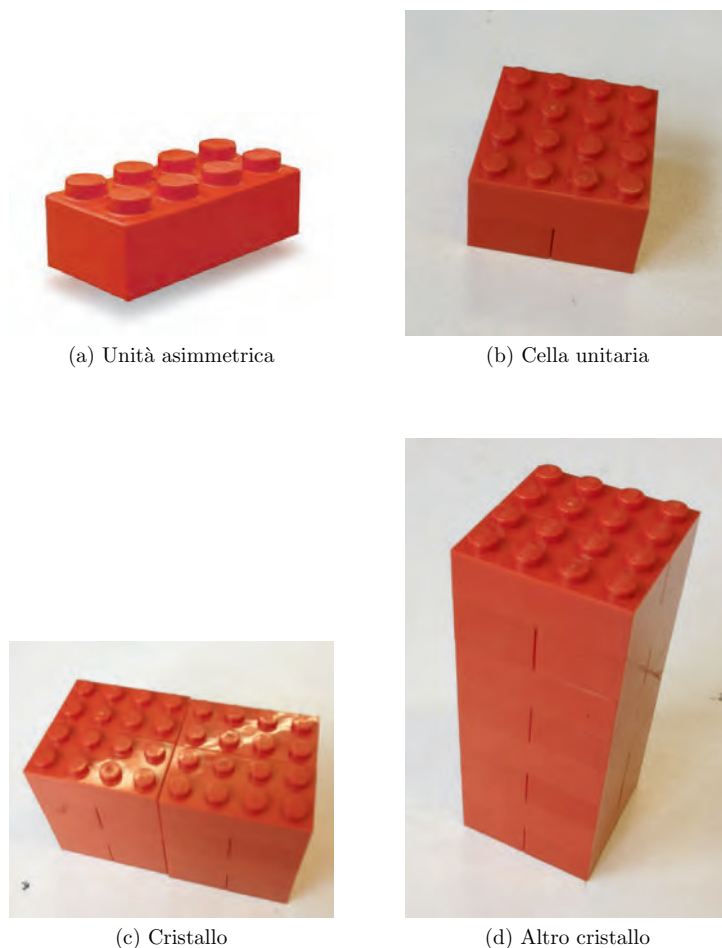


Figura 2.15: La stessa cella unitaria può dare morfologie diverse. a) Unità asimmetrica. b) Cella unitaria (4 unità asimmetriche). c) Cristallo con quattro delle celle in b). d) Cristallo con quattro delle celle in b) cresciuto diversamente rispetto a c).

numero infinito di piani paralleli ad esso ed equidistanziati: essi costituiscono una **famiglia di piani reticolari**. Tutti i piani reticolari di una data famiglia hanno la speciale proprietà di contenere distribuzioni elettroniche equivalenti (perché i piani della famiglia si ottengono gli uni dagli altri per traslazioni del reticolo) e ciascuna periodica nelle due dimensioni del piano. In cristallografia, e nel seguito, quando si discuta una famiglia di piani reticolari, in genere ci si focalizza sul piano più vicino al punto $(0, 0, 0)$ ovvero all'origine del reticolo cristallino. Questo piano è il **piano di riferimento** della famiglia di piani.

Come vedremo nei prossimi Capitoli, elettroni nel cristallo che giacciono su piani paralleli e cristallograficamente equivalenti diffondono in fase i raggi X (Sezione 3.11); inoltre, le facce macroscopiche di un cristallo crescono sempre parallele a una famiglia di piani retico-

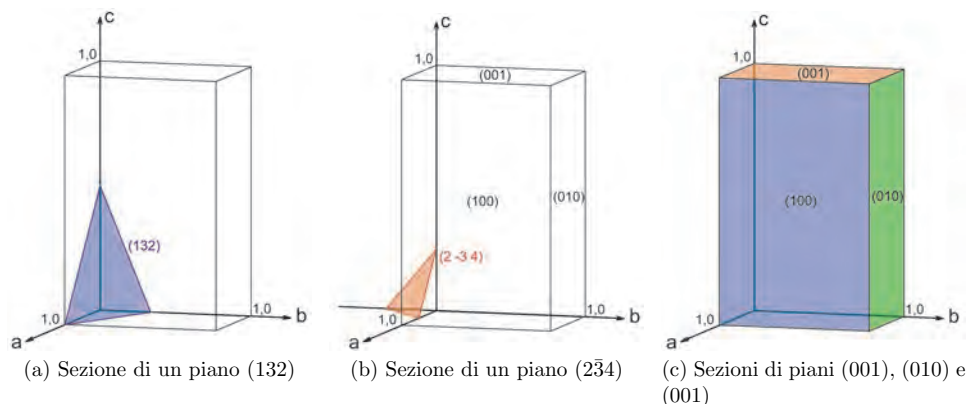


Figura 2.16: Piani e indici di Miller. a) Sezione di un piano rappresentativo della famiglia (132). b) Sezione di un piano rappresentativo della famiglia ($2\bar{3}4$). c) Sezioni di tre piani rappresentativi delle famiglie (001) (azzurro), (010) (verde) e (001) (rosa).

lari (Capitolo 7); fratture e dislocazioni (vedi Figura 7.32) tendono anch'esse ad avvenire lungo piani reticolari. Si capisce allora che è importante poter descrivere l'orientazione di questi piani. I cristallografi hanno introdotto a questo scopo tre numeri interi, gli **indici di Miller**, introdotti dal mineralogista britannico William Hallows Miller: *h*, *k* e *l*. Essi identificano i punti di intersezione del piano di riferimento della famiglia (*hkl*) con i tre assi della cella unitaria: quel piano stacca sui lati di cella **a**, **b** e **c** segmenti di lunghezza *a/h*, *b/k* e *c/l*, rispettivamente: nelle Figure 2.16a e 2.16b sono illustrate sezioni del piano di riferimento per le famiglie (132) e ($2\bar{3}4$), rispettivamente. Quando una famiglia di piani è parallela a un asse del cristallo, l'intercetta del piano di riferimento si trova a distanza infinita e il corrispondente indice di Miller è zero: nella Figura 2.16c si possono vedere le sezioni dei piani di riferimento delle famiglie (001), (010) e (001).

Gli indici di Miller vengono in genere scelti primi tra di loro, senza fattori comuni, perché interessa solo l'inclinazione della faccia rispetto alla cella unitaria e non la sua posizione assoluta rispetto all'origine della cella. In tal modo, inoltre, la distribuzione della densità elettronica è equivalente e periodica nelle due dimensioni su ogni piano della famiglia. Solo quando si discutano ordini di diffrazione superiori ad uno risultano utili terne di indici di Miller che siano un multiplo di una terna composta da numeri primi: per esempio, il secondo ordine di diffrazione dovuto al vettore reticolare che origina la famiglia (110) dà luogo ad un raggio diffratto di indici (220), il terzo ordine di diffrazione associato allo stesso vettore reticolare dà luogo ad un raggio diffratto di indici (330), *etc.* (vedi Sezione 3.11).

Capitolo 3

I cristalli e i raggi X

(P. Roversi, S. Galli)

3.1 I cristalli e i raggi X

Da un secolo a questa parte i cristalli e i raggi X sono stati usati assieme con grande successo per rivelare le strutture molecolari e cristalline, dando vita alla **cristallografia a raggi X**. Con i raggi X è possibile determinare la forma e le dimensioni della cella unitaria di un cristallo, la sua simmetria e le posizioni di tutti gli atomi in essa contenuti. Analogamente, anche quando non si abbia interesse nel cristallo *per se* ma interessi per esempio una molecola, la cristallografia a raggi X consente di scoprire quali siano la natura chimica e la connettività degli atomi che la compongono e la loro posizione relativa nello spazio, a patto di poter crescere un cristallo che abbia quella molecola nella sua cella unitaria.

La cristallografia a raggi X ha spalancato visioni su mondi strutturali che vanno dagli ioni del **sale da cucina** fino a macchine molecolari biologiche di milioni di Dalton¹ come il **ribosoma** o i **virus** (vedi Figura 3.1). In questo Capitolo vediamo come i raggi X, “illuminando” i cristalli, ci consentono di formare idee accurate circa la struttura dei solidi cristallini, portando la vista dove i microscopi ottici non arrivano.

Prima di entrare nel merito, vale la pena sottolineare che gli interessi degli scienziati strutturali che usano la diffrazione di raggi X spaziano dalla fisica alla mineralogia, alla scienza dei materiali, alla chimica di sintesi, alla biologia strutturale, alla medicina molecolare (vedi Capitolo 6 per una breve panoramica). Ogni disciplina pone ai cristalli domande diverse e, sebbene tutte le risposte siano in ultima analisi ottenute usando la diffrazione dei raggi X, possiamo individuare due tipi fondamentali di cristallo (e, di conseguenza, due tipi di cristallografo):

¹Il Dalton è un'unità di misura di massa, utilizzata spesso per misurare la massa di singoli atomi (massa atomica), molecole (massa molecolare), ioni, radicali e particelle elementari. Un Dalton è all'incirca pari alla massa di un atomo di idrogeno, ovvero $1,660538921 \times 10^{-27}$ kg. Il Dalton non appartiene al Sistema Internazionale di unità di misura (SI), ma è da esso riconosciuto in virtù del largo impiego che ne viene fatto, specialmente in chimica, biochimica e biologia molecolare, tutti campi in cui la massa di una molecola in grammi risulterebbe troppo ... leggera! Per esempio, una molecola d'acqua (H_2O) pesa 18,015 Dalton, la catena α dell'emoglobina umana ($C_{685}N_{187}O_{194}S_3H_{1071}$) pesa 15.126,31 Dalton.

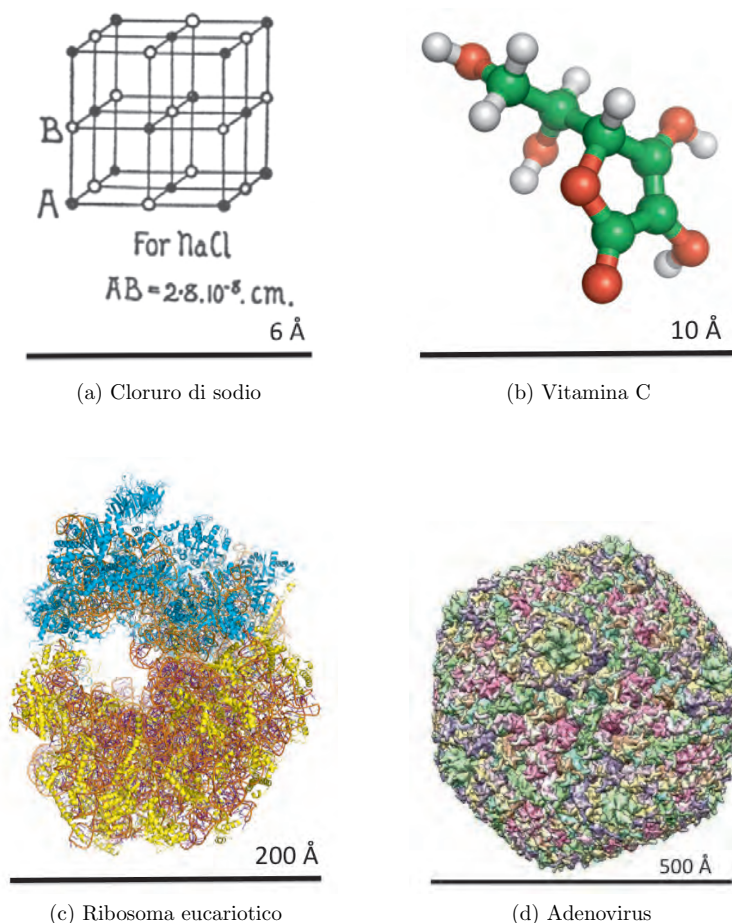


Figura 3.1: Strutture cristalline di complessità crescente. Le dimensioni lineari approssimate sono riportate sopra i trattini di scala. a) La prima struttura determinata da Bragg figlio da dati di diffrazione misurati assieme al padre: il sale da cucina (NaCl). Il volume dell'unità asimmetrica è $0,93 \text{ \AA}^3$. Gli atomi indicati con A e B sono ioni sodio e cloruro (o viceversa)[22]. b) Struttura molecolare dell'acido ascorbico, la cosiddetta vitamina C. Carbonio: verde; ossigeno: rosso; idrogeno: bianco. La struttura, determinata nel 1968, ha due molecole in un'unità asimmetrica di volume $344,3 \text{ \AA}^3$ [23]. c) Struttura di un ribosoma di lievito di birra [24]. Le proteine della subunità 40S sono rappresentate in azzurro, quelle della subunità 60S in giallo, lo scheletro dell'RNA in arancione, le basi dell'RNA in violetto. L'unità asimmetrica ha un volume di $18.944.384 \text{ \AA}^3$ e contiene due ribosomi. d) Il capsid di un adenovirus. Il cristallo ha una unità asimmetrica di volume $631.920.104 \text{ \AA}^3$, con una particella virale di peso molecolare di circa 150 milioni di Dalton [25]. Immagine tratta dal *Protein Data Bank* del Consorzio di Ricerca di Bioinformatica Strutturale (RCSB PDB).

1. Cristalli che sono interessanti *in quanto tali*, per esempio i minerali (Sezione 6.2.5); cristalli dotati di proprietà elettriche o magnetiche; cristalli usati nell'industria farmaceutica come composti attivi dei farmaci (Sezione 6.2.1); cristalli di **complessi molecolari**² che, studiati ad alta risoluzione, forniscono un'istantanea degli stadi iniziali dei cammini di reazione. Questo tipo di cristallo è l'oggetto d'interesse dello scienziato che lo studia e la cristallografia in questi casi è parte centrale del processo di investigazione; in tal senso, gli scienziati che si interessano a questi cristalli non potrebbero concepire la propria ricerca senza i cristalli stessi.
2. Cristalli che sono un mezzo e non un fine per lo scienziato che li studia: è questo il caso dei cristalli molecolari, quando il cristallo sia cresciuto per osservare la struttura della molecola e i dettagli dell'impacchettamento delle molecole nel cristallo siano irrilevanti. Rientrano in questa categoria, per esempio, i cristalli che un chimico cresce al fine di confermare la struttura della molecola che ha sintetizzato e purificato, o i cristalli che un biologo strutturale cresce al fine di capire la struttura e la funzione di una macromolecola.

In questo secondo caso il cristallografo, che magari combatte con cristalli complicati da crescere e spesso difficili da conoscere a partire dalle loro figure di diffrazione, può considerare i cristalli un male necessario, e sognare del giorno in cui sia possibile studiare le molecole d'interesse senza dover crescere cristalli o analizzarne le figure di diffrazione di raggi X. A questo proposito, tecniche chimico-fisiche come le spettroscopie spesso possono fornire risposte strutturali e competere con la cristallografia a raggi X per certe domande o certe applicazioni. Nel futuro, la tecnologia relativamente recente chiamata **microscopia a raggi X** (vedi Sezione 3.7) potrebbe rendere obsoleti e inutili i cristalli per chi abbia interesse nel caratterizzare complessi macromolecolari.³

Effettuata questa premessa, un concetto è comunque chiaro: che piaccia o no, la cristallografia a raggi X rimane la regina delle scienze strutturali a scala molecolare. Andiamo ora a esaminare più da vicino come e perché si possono usare i cristalli assieme ai raggi X per studiare la struttura della materia, cominciando dalla natura ondulatoria della radiazione elettromagnetica.

3.2 La radiazione elettromagnetica è un'onda

Oggi è noto che i raggi X sono un tipo di radiazione elettromagnetica, ovvero un'onda che si propaga nello spazio. Se vogliamo riflettere su cosa voglia dire che la radiazione elettromagnetica ("la luce") sia un'onda, possiamo pensare a due esperimenti ideali, in cui usiamo una o più particelle cariche in uno spazio vuoto e attraversato da radiazione, per rivelare la radiazione stessa:

1. Cosa si osserva in successivi istanti di tempo se una particella carica è situata in un punto dello spazio pervaso dalla radiazione? Si osserva che la particella acquisisce un moto oscillatorio in direzione ortogonale a quella di propagazione della radiazione. La frequenza di questo moto dipende dal tipo di radiazione usata.

²Si chiama complesso molecolare l'insieme di due o più molecole mantenute da forze intermolecolari in orientazioni relative ben definite e specifiche.

³Come consolazione, per chi ha saputo crescerli (o trovarli) e li sa apprezzare, i cristalli sono di grande bellezza. E c'è un fascino originale anche nelle loro figure di diffrazione.

2. Cosa si osserva a un dato istante di tempo se due particelle cariche sono situate in due punti distinti dello spazio e la radiazione si propaga nella direzione individuata dalle due particelle? In un dato istante, si osserva che lo spostamento trasversale di ciascuna delle due particelle (entrambe naturalmente soggette a un moto oscillatorio, come nell'esperimento precedente) non risulta necessariamente lo stesso, a meno che la distanza tra loro non sia una distanza specifica che, ancora una volta, dipende dal tipo di radiazione elettromagnetica usata.

Queste osservazioni si possono spiegare con l'**elettromagnetismo**, una branca della fisica sviluppata dal fisico scozzese James Clerk Maxwell. La radiazione elettromagnetica propaga un **campo elettrico** oscillante nello spazio. Un campo elettrico agisce sempre con una forza su una **particella carica**. Se la particella carica è un elettrone, che è molto leggero, la forza del campo elettrico riesce ad accelerarlo: il campo elettrico oscilla e l'elettrone, soggetto alla forza oscillante del campo elettrico, inizia anch'esso a oscillare, continuamente accelerato e decelerato (salvo nell'istante in cui il campo elettrico e la forza associata sono nulli).

I diversi tipi di radiazione elettromagnetica hanno specifica **lunghezza d'onda** λ . Per esempio, le **onde radio** hanno lunghezza d'onda di migliaia di metri; le **microonde** tra 10 centimetri e 1 millimetro; i **raggi infrarossi** alcuni micrometri; la **luce visibile** tra 0,7 e 0,4 micrometri, come i solchi nei CD di musica;⁴ e i **raggi X** circa un decimo di miliardesimo di metro, simile alle dimensioni degli atomi! Un'altra grandezza caratteristica della radiazione elettromagnetica è la **frequenza** oscillatoria del suo campo elettrico, ν , che si può calcolare usando la relazione $\nu = c/\lambda$ dove $c \sim 300.000.000$ metri/secondo è la **velocità di propagazione della radiazione elettromagnetica nel vuoto**.

3.3 Un'onda ha un'ampiezza e una fase

Gli esperimenti ideali della Sezione precedente consentono di misurare, utilizzando una particella carica nel vuoto, la **frequenza** ν e la **lunghezza d'onda** λ della radiazione:

1. La frequenza con cui la particella carica del primo esperimento oscilla è pari alla frequenza della radiazione che ne induce il moto.
2. Quando la distanza tra le due particelle nel secondo esperimento è tale che lo spostamento trasversale indotto dalla radiazione risulta il medesimo a ogni istante di tempo, quella distanza è pari alla lunghezza d'onda della radiazione.

Si pensi ora alle particelle come a due surfisti su due creste consecutive di un'onda del mare, o nei due avvallamenti prima e dopo una cresta dell'onda. Quanto è alta l'onda? Quanto sono profondi i suoi avvallamenti? E dove si situano i suoi massimi? I suoi minimi? Oltre a frequenza e lunghezza d'onda (correlate dalla velocità), ci sono altre due proprietà importanti per un'onda, illustrate nella Figura 3.2:

1. L'**ampiezza** dell'onda, che ne misura l'"altezza".
2. La **fase** dell'onda, che ne misura l'"origine".

⁴La radiazione visibile con lunghezza d'onda maggiore (poco meno di 1 micrometro) ha colore rosso, quella con lunghezza d'onda minore (circa 0,4 micrometri), violetto.

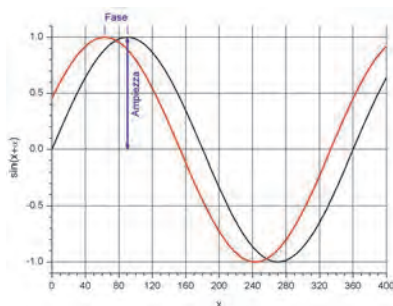


Figura 3.2: Ampiezza e fase di un'onda. Le due onde (una nera, una rossa) hanno la medesima ampiezza e frequenza ma fasi differenti: l'onda nera ha fase $\alpha = 0^\circ$ e l'onda rossa ha una fase $\alpha \simeq 25^\circ$.

Nel caso della radiazione elettromagnetica, l'ampiezza ha a che vedere con l'intensità della radiazione, mentre dalla fase dipendono le posizioni dei massimi e dei minimi dell'onda lungo la direzione di propagazione in un certo istante nel tempo.

3.4 La diffusione elastica della radiazione

Consideriamo ora cosa succede quando un'onda elettromagnetica (per esempio: un raggio di luce visibile o un raggio X) interagisce con un elettrone. La cristallografia a raggi X è basata sulla **diffusione elastica** dei raggi X da parte degli elettroni nei cristalli; per questo motivo, una volta che avremo discusso e compreso alcuni aspetti della diffusione elastica della radiazione da parte dell'elettrone, saremo a buon punto per capire cosa succede quando un fascio di raggi X incontra un cristallo.

Ogni particella carica soggetta ad accelerazione diffonde radiazione elettromagnetica (detta anche **radiazione di sincrotrone**, vedi Sezione 4.9). Ecco spiegato allora come mai, quando la radiazione incontra un elettrone, un'onda di radiazione diffusa si propaga tutt'attorno: ogni elettrone che segue il campo elettrico della radiazione incidente diviene a sua volta una sorgente di radiazione che si propaga come un'onda sferica centrata sull'elettrone stesso. Quando non si abbia dissipazione di energia, la frequenza (e quindi la lunghezza d'onda) dell'onda diffusa è la medesima dell'onda incidente e la diffusione si chiama **elastica**.

Nella Sezione 4.6, vedremo come Peter Paul Ewald studiò inizialmente un modello in cui ogni atomo di un cristallo funge da oscillatore mosso dalla luce visibile, e successivamente lo estese alla diffusione dei raggi X da parte di un cristallo. Nel resto di questo Capitolo ripercorreremo alcuni di quei passi.

3.5 Diffusione e interferenza

Come le onde meccaniche create da due sassi che entrano in uno stagno in due punti diversi si sommano e sottraggono in diversi punti della superficie dell'acqua, creando creste e depressioni e una **figura di interferenza** (Figura 3.3), anche due o più onde luminose che giungano nello stesso punto sommano i loro campi elettrici a dare un campo elettrico risultante. Le figure di interferenza ottiche si chiamano anche **figure di diffusione**. Esse si spiegano sulla base della natura ondulatoria della radiazione elettromagnetica, quando

Figura 3.3: Interferenza di onde create da due sassi lanciati in uno stagno. Si creano creste e avvallamenti. Immagine donata da Luigi De Colibus, Divisione di Biologia Strutturale (STRUBI), Dipartimento Nuffield di Medicina Clinica, Università di Oxford, Inghilterra, Regno Unito.



le sorgenti della radiazione diffusa (i cosiddetti **centri diffusori**) siano molteplici ma in numero finito.

Quando la radiazione elettromagnetica investe un insieme finito di particelle cariche, queste agiscono da centri diffusori di radiazione. Le onde luminose da loro diffuse si sommano e sottraggono dando luogo a una successione di **frange scure e luminose** - la figura di diffusione appunto. Le frange luminose si formano solo lungo alcune direzioni definite, quando il percorso dei raggi diffusi che arrivano da ogni centro diffusore differisce di un numero intero di lunghezze d'onda; solo in questo caso i raggi diffusi sono **in fase**. In altre parole, se la differenza di percorso delle diverse onde diffuse è uguale alla loro lunghezza d'onda (o a un suo multiplo), le onde sommano massimo con massimo e minimo con minimo, ovvero si sovrappongono e si osserva una luminosità elevata, una **frangia chiara**. In altre direzioni particolari, se la differenza di percorso corrisponde a metà della lunghezza d'onda (o a un suo multiplo più un mezzo) il massimo di un'onda viene a incontrarsi con il minimo di un'altra, per cui le onde si annullano a vicenda e si osserva una **frangia scura**. Nella maggior parte delle direzioni, il percorso del raggio proveniente da un centro diffusore differisce in maniera generica da quello del raggio diffuso da un altro centro diffusore, e i due raggi, in parte, si cancellano.

3.6 Diffusione e visione: le lenti

La diffusione della luce visibile da parte degli elettroni è alla base del processo visivo: vediamo il mondo perché la luce per noi visibile è diffusa dagli elettroni dei corpi illuminati viene focalizzata dalla lente dell'occhio (il cristallino) sulla retina. Similmente, se la sorgente della radiazione diffusa è un oggetto assai piccolo, si può usare un sistema di lenti per raccogliere i raggi di radiazione diffusa dall'oggetto e reindirizzarli per creare un'immagine ingrandita della sorgente della luce, ovvero dell'oggetto stesso. L'uso di **lenti** per ingrandire immagini di oggetti attraverso la focalizzazione della luce visibile che ne proviene si chiama **microscopia ottica**.

Se invece di luce visibile si tratta di raggi X, possiamo catturare i raggi X diffusi con un **contatore di fotoni X**. La figura di diffusione dei raggi X contiene informazione riguardo alla distribuzione degli elettroni che l'hanno generata, come già illustrato nelle Figure 2.1, 2.3 e 2.5. I raggi X sono molto più penetranti della luce visibile e quindi, per la maggior parte degli oggetti, la figura di diffusione dei raggi X contiene informazione circa l'oggetto intero. La diffusione dei raggi X è uno strumento potentissimo per “vedere” il mondo! Se esistessero lenti per focalizzare i raggi X, potremmo pensare di usarle per visualizzare

una molecola su uno schermo, come si fa in microscopia ottica o elettronica: colpiremmo la molecola con i raggi X, la lente raccoglierebbe i raggi X diffusi dagli elettroni della molecola e questi raggi si ricombinerebbero a rigenerare un'immagine della sorgente della diffusione.

L'idea è interessante, ma c'è un problema: l'**indice di rifrazione** della maggior parte dei materiali per i raggi X è molto prossimo a 1; questo impedisce la fabbricazione di lenti per raggi X ad alta risoluzione, di cui avremmo bisogno per focalizzare sul rivelatore di fotoni i raggi X diffusi al fine di ottenere l'immagine della molecola.

3.7 Perché usare cristalli per studiare molecole?

Immaginiamo per un momento di avere a disposizione una sorgente di raggi X estremamente intensa e un contatore di fotoni X molto sensibile e di essere in grado di orientare le molecole nel fascio primario di raggi X. Potremmo allora registrare i raggi X diffusi da parte di una molecola di cui ci interessi la struttura, e da questa figura di diffusione risalire alla struttura della molecola attraverso un calcolo (**microscopia a raggi X**). Nelle circostanze che abbiamo immaginato in apertura di questa Sezione, seppure in assenza di lenti per focalizzare i raggi X, lo scienziato strutturale che avesse in antipatia i cristalli e disponesse di tempo, intelligenza e conoscenze statistico-matematiche, potrebbe ancora ambire a fare da lente umana (a parte l'uso del calcolatore): gli basterebbe raccogliere la figura di diffusione e ricostruire la struttura della molecola responsabile della diffusione. Sfortunatamente, ad oggi non possediamo né sorgenti di raggi X abbastanza potenti né rivelatori di fotoni X tanto sensibili, né risulta semplice controllare l'orientazione di singole molecole.⁵

Per tutte le applicazioni in cui preme ricostruire la struttura di una molecola, la cristallizzazione della stessa consente di aggirare un ostacolo fondamentale: come si è detto, misurare la diffusione dei raggi X da parte di una molecola non è fattibile con la tecnologia odierna. Far ricorso a un cristallo cresciuto a partire dalla molecola di interesse presenta invece i seguenti vantaggi:

1. Un cristallo contiene miliardi di miliardi di molecole, il cui potere diffusivo collettivo è altrettante volte quello della molecola individuale. Per questo motivo, le sorgenti di radiazione X a nostra disposizione producono un raggio primario abbastanza intenso e i rivelatori di fotoni X a nostra disposizione sono abbastanza sensibili per poter misurare i raggi X diffusi (diffratti!) da tutte le molecole in un cristallo.
2. I cristalli si possono orientare facilmente in un fascio di raggi X, in quanto hanno dimensioni almeno dell'ordine delle decine di micrometri.

3.8 I cristalli molecolari: un male necessario?

Passando da una singola molecola a un cristallo che la contenga in milioni di miliardi di "copie", il segnale aumenta proporzionalmente e possiamo orientare il campione facilmente, ma ci sono alcuni prezzi da pagare:

⁵Il campo fa però progressi: si veda ad esempio la ricostruzione di zuccheri sulla superficie di una cellula di lievito a partire da misure di diffusione della cellula stessa, ottenuta nel 2010 [26].

1. Già sintetizzare e/o purificare la molecola di interesse può esser difficile, ora dobbiamo pure crescerne un cristallo, a volte un gran mal di capo! Delle gioie e dei dolori della crescita dei cristalli discuteremo nei Capitoli 7 e 8.
2. Come vedremo, la figura di diffrazione del cristallo ci dice come diffonda i raggi X la cella unitaria, che, nella maggior parte dei casi, contiene più molecole, sicché usare un cristallo equivale a complicare il problema di risoluzione strutturale, passando dallo studio degli atomi di una sola molecola a quelli di molte.
3. Il cristallo è periodico, e la sua figura di diffusione diventa una **figura di diffrazione** (vedi Sezione successiva), ovvero una figura discontinua e priva delle informazioni sulle differenze di fase tra le varie onde diffuse (Figura 3.2). Non è più possibile, pertanto, ricostruire matematicamente l'oggetto diffusore (la cella unitaria): questa difficoltà si chiama **problema della fase** (vedi Sezione 5.3) e a volte è tanto seria che insistendo nell'usare cristalli e non molecole isolate ci parrà di esser caduti dalla padella nella brace. Per capire quest'ultimo, fondamentale svantaggio dell'uso dei cristalli dobbiamo considerare cosa accada quando i raggi X investono un cristallo.

3.9 Diffrazione, ossia diffusione da oggetti periodici

Le figure di diffusione **continue**, che sono generate da **un numero finito** di oggetti che diffondono la radiazione sono caratterizzate da una variazione graduale dalle frange chiare a quelle scure. In questi casi è possibile misurare sia l'ampiezza che la fase dell'onda risultante. In ogni punto, l'ampiezza è tanto maggiore quanto più elevato è il numero di fotoni. La fase zero si può stabilire arbitrariamente, scegliendo un punto di riferimento, per esempio un punto dove la frangia scura è più scura, o dove la frangia chiara è più chiara. Una volta misurate fasi e ampiezze della figura di diffusione, è possibile ricostituire l'immagine dei centri diffusori che l'hanno generata, per esempio matematicamente, o con una lente.

Se invece sono verificate le seguenti condizioni:

1. i centri diffusori sono in numero elevato (al limite, infinito);
2. i centri diffusori si ripetono nello spazio con regolarità;
3. la lunghezza d'onda della radiazione incidente è del medesimo ordine di grandezza del periodo con cui i centri diffusori sono ripetuti;

allora è possibile dimostrare che la figura di diffusione diventa una **figura di diffrazione**, caratterizzata da assenza di radiazione diffusa nella maggior parte delle direzioni, e da massimi di intensità lungo direzioni particolari. Si dice che la figura di diffrazione diviene **discreta**, perché in alcune direzioni la radiazione diffusa ha un massimo, mentre nella maggior parte dello spazio si ha assenza di diffusione.

Per questo motivo, di una figura di diffrazione è possibile misurare solo le ampiezze ma non le fasi. L'unica possibilità di ricostruire le fasi di una figura di diffrazione è ottenere un'immagine dei centri diffusori che l'hanno originata, se con una lente si riesce a ricombinare la radiazione diffratta e rifocalizzarla, come si può fare in microscopia ottica o in **cristallografia di elettroni**, si veda per esempio la Figura 2.6. Esempi quotidiani di

figure di diffrazione sono le figure formate dalla luce visibile filtrata da tende di trama molto fine, o i bagliori di un CD di musica. Come esperienza non certo quotidiana, la Figura 4.1 mostra la figura di diffrazione che un raggio di luce visibile rossa forma incontrando un reticolo bidimensionale (un insieme ordinato e periodico di fessure in due dimensioni) la cui trama ha un passo di 2 micrometri: come è facile constatare, la radiazione diffusa forma un'immagine discreta, ovvero consta di una serie ordinata e periodica di massimi, mentre sulla maggior parte della parete non vi è radiazione diffusa.

3.10 Diffrazione di raggi X da un cristallo

Nel caso che più ci interessa, quello dei cristalli e dei raggi X, la radiazione ha una lunghezza d'onda dell'ordine del decimo di miliardesimo di metro ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) e i centri diffusori (gli elettroni nel cristallo) hanno periodicità dello stesso ordine di grandezza, o poco più. Quanto al numero di diffusori, un cristallo cubico di lato 1 mm e con un lato di cella di 1 nm, contiene almeno un milione di celle lungo ogni lato. Il volume di questo cristallo contiene circa un **trilione** (ovvero un miliardo di miliardi) di celle, ciascuna con almeno una dozzina di atomi. Per questo motivo i raggi X diffusi dai cristalli danno luogo a diffrazione discreta.

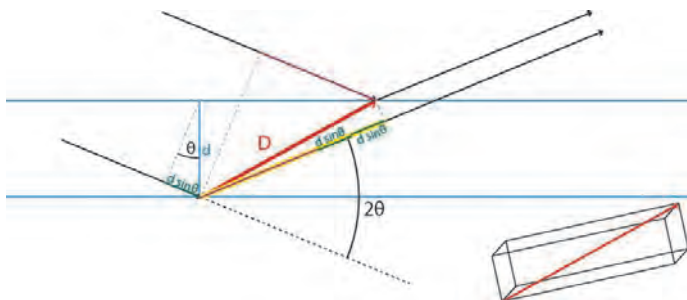
Abbiamo già incontrato una figura di diffrazione da parte di un cristallo nella Figura 2.5 e ne vedremo altre nelle Figure 5.6 e 5.7. Come già anticipato nella Sezione 2.5, i raggi diffratti che colpiscono il rivelatore vicino al centro, formando con il raggio primario un angolo non molto grande, si chiamano massimi di diffrazione a **bassa risoluzione**. Progredendo dal centro verso l'esterno, i raggi diffratti ad angolo maggiore raggiungono i bordi dell'immagine e sono definiti massimi ad **alta risoluzione**. Come discusso nella Sezione 3.14, l'informazione contenuta nei massimi di diffrazione a **basso angolo** può solo definire la forma cruda e il profilo generale della densità elettronica⁶ nel cristallo, mentre i riflessi ad **alto angolo**, ai margini del rivelatore, contribuiscono alla ricostruzione dei dettagli fini della stessa.

Nelle prossime Sezioni cercheremo di capire meglio i massimi di diffrazione che si formano quando i raggi X colpiscono un cristallo, e di proveremo a convincerci che i raggi diffratti contengono informazione circa la densità elettronica nel cristallo, facendo ricorso ad una analogia musicale.

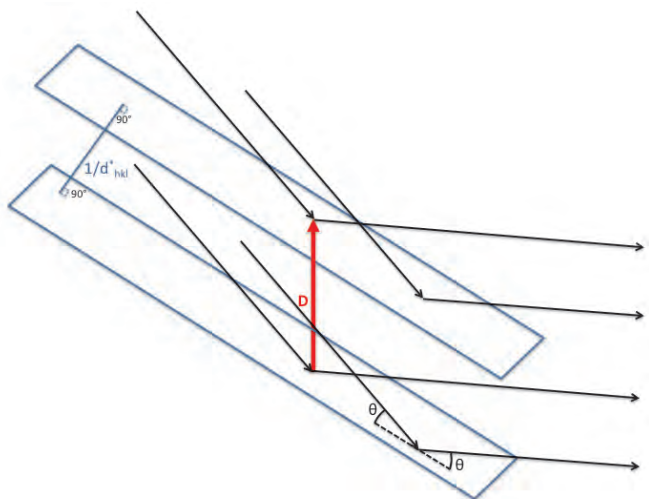
3.11 La legge di Bragg

Come abbiamo visto nelle Sezioni 2.4 e 2.6, la natura periodica dei cristalli è tale che da un punto $\mathbf{r}$ qualsiasi nel cristallo si può raggiungere un'infinità di punti di identica densità elettronica e intorno chimico, muovendosi lungo multipli interi di un qualsiasi vettore reticolare $\mathbf{D}$. Consideriamo ora la diffusione da parte di elettroni cristallograficamente equivalenti in quanto situati in punti correlati da un vettore reticolare $\mathbf{D}$ (vedi Figura 3.4a). In particolare, ci interessa la radiazione diffusa dai due elettroni in una direzione che forma un angolo 2θ con la direzione di propagazione della radiazione incidente: nella stessa figura, la

⁶Si definisce densità elettronica del cristallo in ogni punto x, y, z il rapporto tra il numero di elettroni in un volume attorno a quel punto e il volume stesso, quando il volume tenda a essere infinitesimo. Si indica con $\rho(x, y, z)$ e si misura in elettroni/ $\text{\AA}^3$.



(a) Elettroni in punti cristallograficamente equivalenti diffondono in fase all'angolo di Bragg



(b) Elettroni in piani cristallograficamente equivalenti diffondono in fase all'angolo di Bragg

Figura 3.4: a) Elettroni che si trovano in punti cristallograficamente equivalenti diffondono in fase i raggi X. In rosso, un vettore reticolare $\mathbf{D}$, qui scelto arbitrariamente come la diagonale di cella. La differenza tra i cammini ottici del raggio incidente e diffuso è pari al segmento giallo meno il segmento violetto. All'angolo di Bragg θ , questa differenza, pari a $2d \sin \theta$, in grigio, equivale a un numero intero di lunghezze d'onda. b) Tutti gli elettroni su piani cristallograficamente equivalenti diffondono in fase i raggi X all'angolo di Bragg. Due piani di una famiglia (hkl) sono correlati da un vettore reticolare $\mathbf{D}$. La radiazione X incide su ogni piano con un angolo di θ gradi, e gli elettroni su quel piano diffondono in fase la radiazione X incidente in una direzione anch'essa a θ gradi dal piano.

differenza tra i cammini ottici del raggio incidente e diffuso è pari al segmento giallo meno il segmento violetto e si può calcolare come $2d \sin \theta$ (dove d è la proiezione della lunghezza del vettore $\mathbf{D}$ lungo la direzione ortogonale a quella che biseca l'angolo 2θ). Solo se questa differenza è pari a un numero intero di lunghezze d'onda, $n\lambda$, le due onde sono ancora in

fase nella direzione in cui vengono diffuse e non si cancellano:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

L'angolo θ che soddisfa questa legge è chiamato **angolo di Bragg**. Questa equazione si chiama **legge di Bragg**, dal nome di William Lawrence Bragg che la enunciò, e specifica l'angolo 2θ formato dai raggi incidenti e diffusi da elettroni cristallograficamente equivalenti perché situati agli estremi di un vettore reticolare **D**. Basta poi immaginare di sommare tutte le onde diffuse da tutti gli elettroni nel cristallo, per concludere che in quella direzione si origina un massimo di diffrazione del cristallo (vedi Figura 3.4b).

3.12 Piani e indici di Miller

Dalla discussione nella Sezione precedente, è chiaro che, poiché nel cristallo ci sono molti vettori reticolari, e ciascuno di essi (e i suoi multipli) correlano un numero infinito di elettroni che diffondono in fase a un dato angolo di Bragg, un cristallo diffrange la radiazione X in molte direzioni, tutte calcolabili a partire dalla legge di Bragg, una volta noti i vettori reticolari. Il reticolo del cristallo, a sua volta, si può calcolare a partire dalla cella unitaria e dalla sua orientazione nello spazio. Una volta che queste siano note, è possibile predire tutte le direzioni dei massimi di diffrazione, usando la legge di Bragg o una costruzione geometrica ad essa equivalente chiamata **sfera di Ewald** (vedi Sezione A.2.2).

Per questi calcoli è utile introdurre una costruzione geometrica chiamata **reticolo reciproco**. Il reticolo reciproco ha una **cella reciproca** di lati $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ e $\mathbf{c}^*$. Per i dettagli di come calcolare la cella reciproca (e quindi il reticolo reciproco) a partire dalla cella unitaria, si veda la Sezione A.2.1 nell'Appendice A. Ogni vettore del reticolo reciproco, di indici (h, k, l) , è associato a una direzione di interferenza costruttiva da parte di elettroni cristallograficamente equivalenti. In particolare, nella direzione calcolabile a partire dal vettore (h, k, l) diffondono in fase gli elettroni su tutti i piani a esso ortogonali. Alla famiglia di piani ortogonali a (h, k, l) la cui distanza interplanare è pari al reciproco della lunghezza di (h, k, l) , ovvero $1/d_{hkl}^*$, si associano i medesimi indici di Miller h, k, l . In Figura 3.4b sono raffigurati due piani di una famiglia (h, k, l) assieme ad alcuni raggi incidenti e diffratti, ed è possibile convincersi che il cammino ottico dalla radiazione diffusa da tutti gli elettroni su questi piani risulta il medesimo.

Gli stessi indici h, k, l si usano anche per riferirsi al massimo di diffrazione corrispondente, chiamato **riflesso** o **riflessione**. Questo perché geometricamente ogni raggio diffratto appare come un raggio riflesso dai piani reticolari della famiglia (hkl) , anche se, come detto, l'origine del raggio diffratto non è la riflessione da un piano, ma l'interferenza costruttiva da parte della radiazione diffusa da tutti gli elettroni nel cristallo. Nel resto di questo Capitolo cercheremo di comprendere l'uso che si può fare delle misure dei massimi di diffrazione che si originano quando i raggi X colpiscono un cristallo, facendo ricorso ad una analogia musicale.

3.13 Registrare con le onde: l'analisi di Fourier

Il processo di decomposizione di un suono in onde semplici è un esempio di **analisi di Fourier**, dal nome del matematico francese Jean Baptiste Joseph Fourier che, per primo,

la descrisse nella prima metà del XIX secolo. Fourier sviluppò la sua analisi per descrivere la propagazione di onde di calore, ma con l'analisi di Fourier è possibile decomporre ogni onda descrivendola come una somma di onde componenti, le **componenti di Fourier**.

Un esperimento di diffrazione può essere considerato come un'analisi di Fourier della densità elettronica di un cristallo. Per comprenderlo, in questa Sezione useremo un'analogia tra la diffrazione e l'udito, dato che entrambi i fenomeni possono essere descritti con la decomposizione di un'onda complessa in un numero finito di onde semplici.

Il moto ondoso causato dal suono genera delle oscillazioni della membrana basilare dell'orecchio interno (su cui poggia l'**organo del Corti**): ogni punto della membrana basilare entra in vibrazione quando è raggiunto da onde sonore di una certa frequenza. I nervi acustici connessi a un dato punto della membrana riportano al cervello la presenza di una specifica frequenza nel suono. Il cervello utilizza la lista di frequenze (**toni**), specifiche del suono che le contiene, e impara a distinguere un suono dall'altro.

Quando i raggi X investono un cristallo, è un po' come se lo facessero suonare: invece di onde sonore, ogni elettrone nel cristallo, colpito dai raggi X, emette onde elettromagnetiche. In ogni direzione queste onde si sommano e sottraggono in maniera diversa, sicché in ogni direzione il cristallo crea un tono diverso. Per "ascoltare" il cristallo, il cristallografo deve raccogliere diffrazione tutt'attorno al cristallo stesso, usando un rivelatore di raggi X che registra in ogni direzione l'intensità con cui si sommano le onde diffuse dagli elettroni nel cristallo. La radiazione X, in tal senso, sta al rivelatore come il suono sta all'organo del Corti: ognuno dei raggi diffratti che arrivano al rivelatore è come uno dei toni che le cellule del Corti estraggono dal suono.

Proprio la fisiologia dell'orecchio interno è combinata con la matematica di Fourier nel sistema di distribuzione di musica chiamato **MP3**. Per compilare un file MP3, la musica viene analizzata e scissa nelle sue componenti, conservando solo quelle che l'orecchio umano può sentire: le altre vengono scartate, immagazzinando il suono in maniera talmente efficiente che i 10 Mbytes di memoria necessari per un minuto di musica stereo su CD si riducono di un fattore tra 8 e 12, tipicamente occupando 1 Mb in un file MP3. Analogamente, molta dell'informazione circa la densità elettronica nel cristallo è contenuta nella figura di diffrazione. La lista delle intensità dei **massimi di diffrazione**, misurati come discusso nella Sezione 5.1.4, costituisce l'analogo di un file sonoro in **formato MP3** (vedi Figura 3.5).

3.14 Dipingere con le onde: la sintesi di Fourier

Il processo inverso della analisi di Fourier, ovvero la ricostruzione di una funzione a partire dalle sue componenti di Fourier, si chiama **sintesi di Fourier**. La sintesi di Fourier è particolarmente utile per ricostruire funzioni periodiche. Per esempio, in Figura 3.6 viene mostrata l'approssimazione di un'onda quadra mediante la sintesi di Fourier $\sum a_n \sin(nx)$. Introducendo un numero elevato di termini $\sin(nx)$ si può approssimare efficacemente l'onda quadra, senza peraltro mai raggiungere un accordo perfetto, che richiederebbe un numero infinito di termini.

Ritorniamo all'analogia tra suoni e diffrazione: negli anni '60 l'ingegnere americano Robert Moog usò la matematica di Fourier per progettare sintetizzatori di musica elettronica; negli anni '80 gli ingegneri elettronici della Yamaha, una compagnia giapponese, usarono la medesima matematica per rivoluzionare l'industria musicale con l'introduzione degli stru-

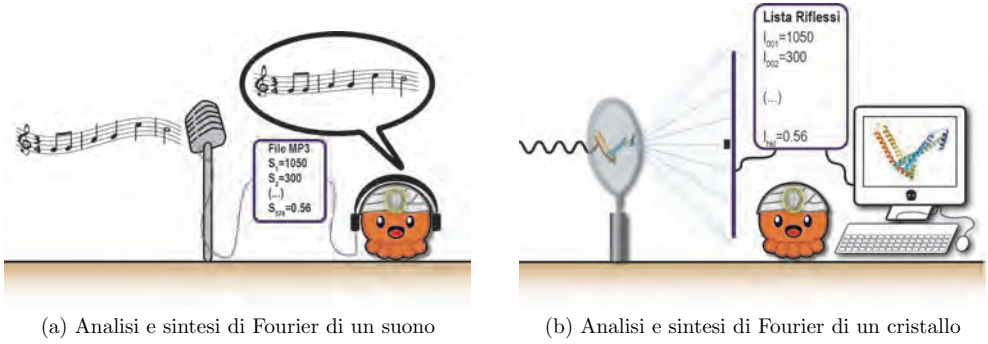


Figura 3.5: Come un pezzo musicale si può ascoltare dopo che le sue frequenze siano registrate in formato MP3 (Figura a)), la densità elettronica nel cristallo si può ricostruire dalle sue componenti di Fourier, misurate per diffrazione di raggi X (Figura b)).

menti a tastiera elettronica. Sia i sintetizzatori degli anni '60 che le tastiere elettroniche degli anni '80 sono esempi di sintesi di Fourier per costruire suoni usando onde. Dagli anni '90, il formato MP3 consente di immagazzinare in maniera compatta un pezzo musicale calcolandone le componenti di Fourier, che possono essere poi decodificate da un lettore digitale MP3, un altro dispositivo per la sintesi di Fourier di un suono. Questo lettore produce un suono in dipendenza del tempo, $S(t)$:

$$S(t) \propto \sum_{\nu} N_{\nu} e^{i\phi_{\nu}} e^{-2\pi i \nu t} \quad (3.2)$$

Nell'equazione (3.2), t è il tempo, ogni termine $N_{\nu} e^{i\phi_{\nu}} e^{-2\pi i \nu t}$ è un **tono** o **onda sonora** componente, dove:

1. ν è la frequenza di quell'onda sonora componente.
2. N_{ν} è la sua ampiezza, ovvero quanto sia importante il contributo di quell'onda al suono.
3. ϕ_{ν} è la fase dell'onda, ovvero l'entità della traslazione dei massimi dell'onda (avanti o indietro) rispetto al tempo 0.

La lista dei toni ν , delle loro ampiezze N_{ν} e delle loro fasi ϕ_{ν} è contenuta nel file MP3.

A un cristallografo, invece di un suono (funzione del tempo) interessa ricostruire la densità di elettroni all'interno di un cristallo, che è una funzione di tre coordinate spaziali xyz e non di una temporale, ma è anch'essa periodica: per questo motivo in cristallografia si usa la sintesi di Fourier e si genera la **densità elettronica** usando onde matematiche del tipo:

$$F_{hkl} e^{i\phi_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.3)$$

La funzione in 3.3 ha una periodicità, massimi e minimi proprio come un'onda.⁷ Il prodotto dell'ampiezza F_{hkl} e del fattore di fase $e^{i\phi_{hkl}}$, $F_{hkl} e^{i\phi_{hkl}}$, si chiama **Fattore di struttura**.

⁷Si ricordi la equivalenza matematica tra un esponenziale complesso e la somma di una funzione coseno e seno: $e^{ix} = \cos x + i \sin x$.

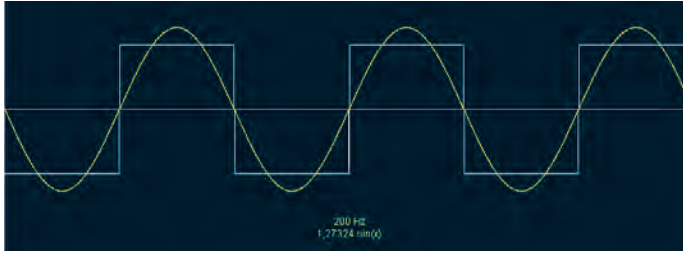
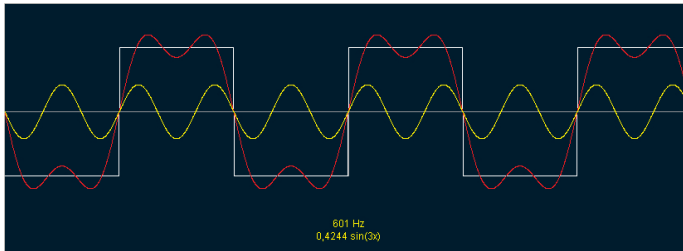
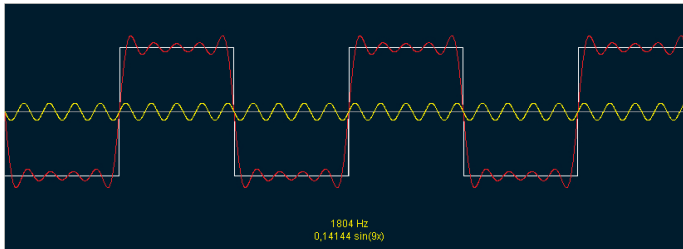
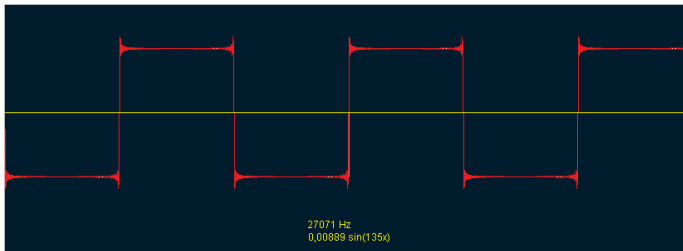
(a) Sintesi di Fourier di un'onda quadra: $n_{\max} = 1$ (b) Sintesi di Fourier di un'onda quadra: $n_{\max} = 3$ (c) Sintesi di Fourier di un'onda quadra: $n_{\max} = 9$ (d) Sintesi di Fourier di un'onda quadra: $n_{\max} = 135$

Figura 3.6: Ricostruzione di un'onda quadra tramite la sintesi di Fourier. Dall'alto in basso: la sintesi di Fourier $\sum a_n \sin(nx)$ utilizza termini (in giallo) fino a $n = 1$, $n = 3$, $n = 9$ e $n = 135$, con ampiezze via via minori e un accordo tra la funzione generata (in rosso) e l'onda quadra (in grigio) sempre migliore. L'accordo tra funzione data e funzione di Fourier non è perfetto nemmeno introducendo il termine $n = 135$.

Più precisamente:

1. La **direzione dell'onda** e la sua **frequenza** dipendono dagli **indici** di Miller hkl .
Alti valori dei moduli degli indici di Miller corrispondono a onde ad alta frequenza che aggiungono i dettagli fini alla ricostruzione della densità elettronica.
2. L'**ampiezza dell'onda** (ovvero quanto siano alti i suoi picchi e profondi i suoi avvallamenti) dipende dal valore di F_{hkl} .
3. La **fase dell'onda**, ϕ_{hkl} , determina come posizionare i massimi e i minimi dell'onda rispetto all'origine della cella del cristallo, nella direzione identificata dalla terna hkl .

Si noti che mentre il tono dipende solo da un indice ν , il Fattore di struttura dipende da tre indici hkl : questo perché un tono contribuisce a ricostruire un suono, che è una funzione del tempo (unidimensionale), mentre il fattore di struttura contribuisce a ricostruire la densità di elettroni nel cristallo, una funzione delle tre variabili xyz .

Vedremo nel Capitolo 5 che, una volta misurata la diffrazione, processati i dati, e risolto il problema della fase, si ha a disposizione un file con la lista di frequenze, ampiezze e fasi di onde matematiche che sono necessarie per calcolare *in silico* la densità elettronica di un cristallo:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{i\phi_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.4)$$

dove V è il volume della cella unitaria e il simbolo $\sum$ (sommatoria) indica la somma sui diversi indici di Miller.⁸ L'uso dell'equazione (3.4) consente di ovviare alla mancanza della lente per focalizzare i raggi X: si usa la sintesi di Fourier come una lente “virtuale” e si ricrea un'immagine dell'oggetto che ha diffuso i raggi X nell'esperimento.

Nella Figura 3.7 è riportata la ricostruzione per sintesi di Fourier di una “molecola” bidimensionale simile allo scheletro esagonale di atomi di carbonio del benzene (raffigurata nella casella nell'angolo in basso a destra). Partendo dal termine $F_{0,0}$, pari al numero totale di elettroni contenuti nella cella unitaria nel caso reale, vengono aggiunti via via i termini $F_{0,-3}$, $F_{2,0}$, per un totale di dieci fattori di struttura bidimensionali, con diverse frequenze, ampiezze e direzioni di sviluppo. In ogni colonna, dall'alto verso il basso, sono visualizzate le onde di densità elettronica che si sommano a dare la sintesi riportata nell'ultima riga. In quest'ultima riga, da sinistra verso destra, all'aumentare del numero di termini nella somma, l'approssimazione della “molecola” di partenza acquisisce sempre maggiore dettaglio. Se il risultato dopo dieci termini pare un'immagine confusa, si consideri che per ottenere l'immagine nell'angolo in basso a destra sarebbero necessari circa 500.000 termini.

3.15 Ascoltare i cristalli

Nel caso di cristalli reali il processo di approssimazione della densità elettronica con la sintesi di Fourier si avvale di centinaia o migliaia di fattori di struttura. Con la lista di tutti i massimi di diffrazione, il cristallografo può ricostruire la distribuzione degli elettroni

⁸La somma per ogni indice idealmente andrebbe da $-\infty$ a $+\infty$, ma in pratica va dal più basso al più alto indice di Miller associati ai massimi di diffrazione misurati.

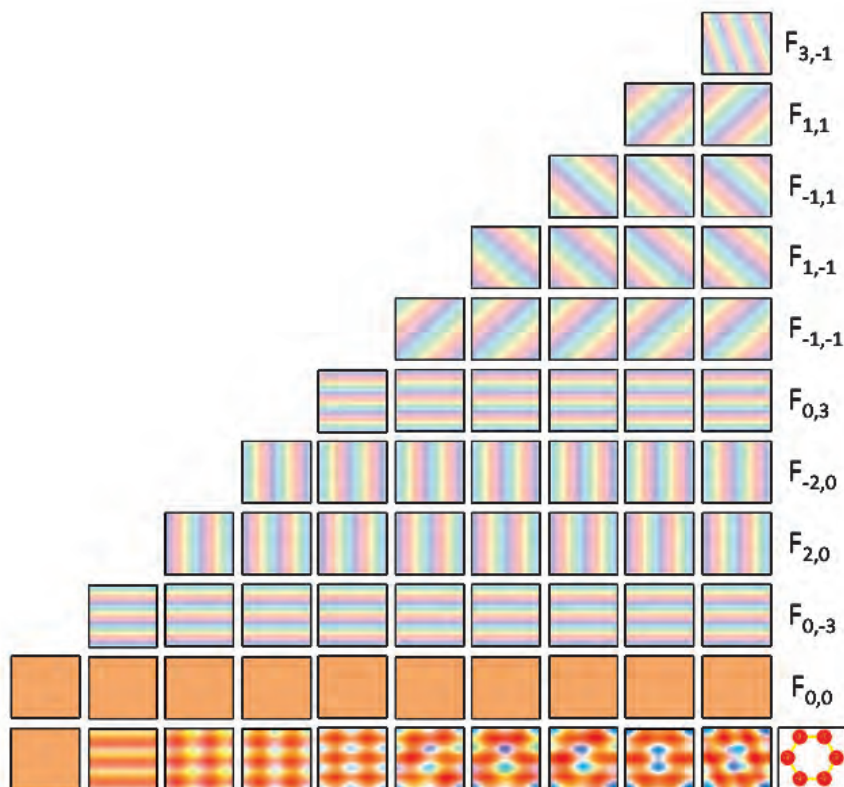


Figura 3.7: Sintesi di Fourier per somma di onde. Nell'angolo in basso a destra, un'immagine semplificata della molecola di benzene, ottenuta per sintesi di Fourier di circa 500.000 componenti. Nella rappresentazione, i numeri reali positivi sono in rosso e i reali negativi sono in azzurrino. Il bianco rappresenta il valore zero. Nelle righe dalla prima alla decima sono rappresentate le onde che si sommano nella sintesi di Fourier a formare l'immagine nell'ultima riga. Gli indici di ogni componente di Fourier sono riportati nell'ultima colonna. L'ultima riga ha, in ogni posizione, l'immagine ottenuta per somma di tutti i contributi lungo la colonna. La Figura è stata ottenuta con i programmi in Python gentilmente forniti da Kevin Cowtan, Dipartimento di Chimica, Università di York, Inghilterra, Regno Unito.

nel cristallo, proprio come il cervello ricostruisce un suono a partire dalla lista dei toni in esso contenuti, o un lettore MP3 suona un pezzo a partire dall'informazione in un file MP3.

Detto questo, ricostruire una struttura cristallina da dati di diffrazione di raggi X è più complicato e faticoso che ascoltare musica con un lettore MP3, per due ragioni fondamentali:

1. Un'onda sonora, per quanto complessa, rimane pur sempre monodimensionale, ovvero una funzione solo della variabile tempo; al contrario, la densità elettronica di un

cristallo è un oggetto tridimensionale, descritto da una funzione di tre coordinate x, y, z .

2. In un file MP3 c'è tutta l'informazione necessaria per ascoltare i suoni che l'hanno originato, mentre la mancanza delle lenti per focalizzare i raggi X provoca una perdita di informazione circa le fasi della figura di diffrazione. Questo rende impossibile determinare la struttura di un cristallo quando si abbiano a disposizione solamente le intensità dei massimi di diffrazione, e quindi le ampiezze dei fattori di struttura (**“problema della fase”**).

Il problema della fase, croce e delizia della cristallografia a raggi X, e i metodi usati per risolverlo, verranno descritti nel Capitolo 5. Per il momento passiamo al prossimo Capitolo, che ci accompagnerà attraverso la storia della diffrazione di raggi X negli ultimi 100 anni. Leggeremo così la storia degli individui che, per primi, hanno “ascoltato” i cristalli.

Capitolo 4

La nascita della diffrazione di raggi X

(S. Galli)

4.1 Introduzione

L'11 novembre 2012 è ricorso il centenario dell'esposizione del lavoro di William Lawrence Bragg durante un incontro della Società di Filosofia di Cambridge. Tale lavoro, pietra miliare per la **cristallografia a raggi X**, riporta la prima determinazione di una struttura cristallina e contiene un'equazione fondamentale ancora oggi, universalmente nota agli addetti ai lavori come legge di Bragg. È degno di nota il fatto che, all'epoca dell'esposizione, Bragg fosse uno studente ventiduenne all'Università di Cambridge.

Come si è giunti a questo considerevole risultato? Per rispondere a tale quesito, nel seguito vengono descritti i passi principali che sono stati compiuti tra la seconda metà del XIX secolo e la prima metà del secolo successivo verso la fondazione della cristallografia a raggi X. Per chi volesse approfondire la tematica, un testo sicuramente esaustivo è il volume appena pubblicato *Early days of X ray crystallography*, scritto da André Authier [6]. Prima di focalizzare l'attenzione sulla nascita della **diffrazione di raggi X**, si riporta una breve introduzione sui primi studi della diffrazione della luce, condotti nel XVII secolo. Per comprendere l'entità dell'impatto avuto dalla diffrazione di raggi X sul mondo scientifico, nel Capitolo 6 si descrivono, in guisa di aneddoti, alcune applicazioni e alcune importanti scoperte che la vedono protagonista indiscussa, da cent'anni, della caratterizzazione dei solidi cristallini.

4.2 La nascita del termine diffrazione

Secondo la definizione riportata nel trattato *Optics* di Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld [27], qualunque deviazione di un raggio di luce dal suo percorso rettilineo non imputabile a riflessione o rifrazione è riconducibile a **diffrazione**.

Come già riflessione, rifrazione, diffusione o interferenza, anche la diffrazione di un'onda è dovuta alla deviazione della sua traiettoria di propagazione quando incontra un ostacolo. Il verbo latino *diffringere*, composto da *dis* e *frangere*, significa frammentare: la diffrazione è dunque la frammentazione di un'onda dovuta all'incontro tra l'onda stessa e un ostacolo. È un fenomeno tipico di ogni tipologia di onda: onde sonore, onde sulla superficie

dell'acqua e onde elettromagnetiche possono dare diffrazione.¹ Gli effetti della diffrazione sono apprezzabili quando la lunghezza dell'onda incidente è paragonabile alle dimensioni dell'ostacolo. Per la radiazione elettromagnetica appartenente alla regione del visibile (luce nel seguito), avente lunghezza d'onda di *ca.* 0,5 micrometri (mezzo milionesimo di metro), si hanno fenomeni di diffrazione quando l'ostacolo ha dimensioni comparabili (Figura 4.1).



Figura 4.1: Quando la radiazione di colore rosso (con lunghezza d'onda di 0,635 micrometri) emessa da un puntatore laser viene fatta passare attraverso un reticolo bidimensionale la cui trama ha un passo di 2 micrometri (a sinistra) si osserva diffrazione: il fascio laser incidente si frammenta in più componenti, che danno luogo all'immagine che si può apprezzare sulla parete, detta **figura di diffrazione** (a destra). L'effetto del passaggio della radiazione laser attraverso un reticolo bidimensionale (un insieme ordinato e periodico di fessure nello spazio bidimensionale) è la creazione, quale figura di diffrazione, di un reticolo bidimensionale (un insieme ordinato e periodico di macchie nello spazio bidimensionale). È di importanza estrema il fatto che, noto il passo della figura di diffrazione, si possa ricostruire il passo del reticolo che l'ha generata. Il lettore può provare a generare alcune figure di diffrazione seguendo il filmato disponibile al sito <http://richannel.org/collections/2011/tales-from-the-prep-room#/tales-from-the-prep-room-diffraction>.

Facciamo esperienza quotidiana di fenomeni di **diffrazione della luce**: si pensi, *e.g.*, alle figure disegnate dalla luce che filtra attraverso le tende; all'arcobaleno creato dalle tracce incise sulla superficie di CD o DVD; agli ologrammi sulle carte di credito; ai colori cangianti delle piume dei pavoni, della corazza di alcuni coleotteri, delle ali di molte farfalle.

È ragionevole ammettere che l'uomo abbia sempre sperimentato fenomeni di diffrazione, ma ne intraprese lo studio soltanto nel XVII secolo. Il termine diffrazione venne utilizzato per la prima volta da Francesco Maria Grimaldi, scienziato italiano nato e vissuto a Bologna nel XVII secolo, ove fu professore di matematica e di fisica presso il collegio dei gesuiti.

Grimaldi fu uno dei più grandi fisici e astronomi del periodo. È da attribuirsi a lui la razionalizzazione di tutti quei fenomeni per i quali lo scienziato coniò appunto il termine diffrazione.

Prima di Grimaldi, la diffrazione non era mai stata ritenuta una proprietà intrinseca della luce: la grandezza del gesuita risiede dunque nell'aver attribuito un significato nuovo

¹Con le dovute differenze derivanti dalla natura, longitudinale o trasversale, dell'onda. In questo contesto, non si approfondirà ulteriormente la tematica.

ad un fenomeno osservato quotidianamente. Nella sua opera intitolata *De lumine* [28], Grimaldi focalizza l'attenzione su proprietà della luce sino a quel momento non indagate in profondità: “*De hactenus incognita luminis diffusionis, de reflexionis, ac diffractionis modo et causis...non pauca scitu digna proferentur*”.² È proprio in tale opera che, per la prima volta, la diffrazione viene considerata una modalità di propagazione della luce. La famosa *Propositio I* del *De lumine* recita infatti (Figura 4.2 [28]): “*lumen propagatur seu diffunditur non solum Directe, Refracte, ac Reflexe, sed etiam alio quodam Quarto modo, Diffracte*”.³

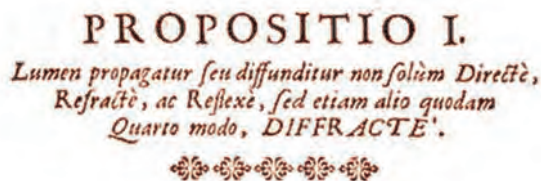


Figura 4.2: La *Propositio I* così come appare nel trattato *De lumine* di F. M. Grimaldi [28].

Il gesuita bolognese fu inoltre uno dei primi fisici a suggerire che la luce avesse natura ondulatoria. All'interno del proprio trattato *Physico-mathesis de lumine, coloribus et iride* [29] formulò in effetti le basi geometriche della teoria ondulatoria della luce. Si ritiene che fu tale trattato a ispirare il lavoro successivo di Isaac Newton nel campo dell'ottica: venuto a conoscenza delle riflessioni di Grimaldi sulla diffrazione leggendo gli scritti di un altro gesuita, Honoré Fabri, Newton riprese il lavoro di Grimaldi nella terza parte del suo testo intitolato *Opticks* [30].

Quali esperimenti condusse Grimaldi per studiare la diffrazione della luce? Egli introdusse un pennello di luce in una stanza buia e fece proiettare su una superficie bianca l'ombra prodotta da un filo sospeso nel cono descritto dalla luce stessa. Con sua somma meraviglia, l'ombra osservata era più larga di quella da lui calcolata ed era contornata da una, due, talvolta tre frange colorate. Così commentò i suoi risultati nel *Physico-mathesis de lumine coloribus et iride* [29]: “Quando la luce che attraversa una fenditura incide su una superficie liscia di colore bianco, produce una zona illuminata (IK in Figura 4.3) decisamente più grande di quella che i raggi descriverebbero se venissero trasmessi in linea retta attraverso la fenditura. Tale fenomeno è verificabile ogni volta che si effettua l'esperimento, semplicemente comparando l'ampiezza della base osservata, IK, con quella calcolata ammettendo che la radiazione compia un percorso rettilineo, NO. Si deve inoltre sottolineare che le estremità della base illuminata IK sono caratterizzate da luce colorata”. Il fascio luminoso, dunque, si frammenta in più parti (diffrange) e si propaga oltre l'ostacolo.

Isaac Newton e Thomas Young, tra gli altri, non solo fecero riferimento al lavoro di Grimaldi, ma ne riproducessero e ottimizzarono gli esperimenti. Newton utilizzò il termine

²Non poche cose finora ignote, degne di essere conosciute, vengono esposte sulla diffusione della luce, sulla riflessione e sulla diffrazione.

³La luce si propaga o diffonde non solo in linea retta, per riflessione e per rifrazione, ma anche in un quarto modo, per diffrazione.

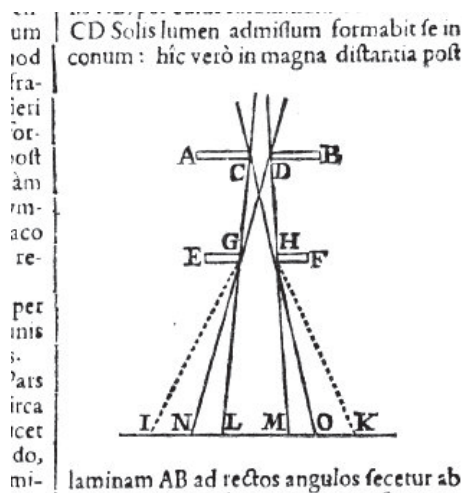


Figura 4.3: Figura originale introdotta da F.M. Grimaldi nel trattato *Physico-mathesis de lumine, coloribus et iride* [29] per illustrare il risultato degli esperimenti con i quali individuò e studiò la diffrazione della luce.

inflexione per identificare il fenomeno, ma il lemma introdotto da Grimaldi, **diffrazione**, gli sopravvisse.

4.3 I primi passi verso la scoperta dei misteriosi raggi X

Come sottolineato nella sezione precedente, qualunque tipo di onda è in grado di dare luogo a diffrazione se incontra ostacoli di dimensioni opportune, paragonabili alla sua lunghezza d'onda. Nel caso dei raggi X, gli ostacoli devono avere dimensioni atomiche, ovvero dell'ordine di 10^{-10} m.⁴

I primi esperimenti che portarono all'osservazione della diffrazione di raggi X vennero condotti nella seconda metà del XIX secolo [31]. In questo periodo, diversi scienziati studiarono le scariche luminose prodotte da una differenza di potenziale applicata agli elettrodi posti alle estremità di un tubo di vetro contenente un gas rarefatto (Figura 4.4). Nel 1854, a Bonn, Julius Plucker si dedicò alla classificazione e all'analisi descrittiva di tali scariche.

Cinque anni più tardi, sulla parete di vetro opposta al catodo Plucker osservò luminescenza; realizzò inoltre che tale luminescenza poteva essere deflessa da un magnete. Wilhelm Hittorf a Monaco e William Crookes a Londra, tra gli altri, dimostrarono che la luminescenza sulla parete di vetro era prodotta da un fascio che abbandonava la superficie del catodo, carico negativamente, e si propagava in linea retta verso l'anodo, carico posi-

⁴Un decimo di miliardesimo di metro, ovvero 1 Ångstrom (Å), unità di misura adottata molto frequentemente in cristallografia.

tivamente. A tale emissione del catodo venne dato il nome di **raggio catodico** (da cui **tubo catodico** o di Hittorf-Crookes).

Plucker ipotizzò che i raggi catodici fossero in realtà fasci di particelle cariche elettricamente, attratte dall'anodo e la cui traiettoria veniva deflessa da un magnete. Nel 1891, su proposta di Johnstone Stoney, per queste particelle venne adottato il nome di **elettrone**.

La natura corpuscolare dei raggi catodici venne ulteriormente rafforzata da Jean Perrin in Francia nel 1895 e da Joseph John Thomson in Inghilterra nel 1896: separatamente, i due studiosi provocarono la deflessione del raggio catodico mediante l'applicazione di un campo elettrico. Attraverso esperimenti di deflessione, Thompson determinò il valore del rapporto carica/massa degli elettroni, mentre le misure effettuate da Robert Millikan nel 1909 portarono al valore assoluto della carica (e quindi della massa).

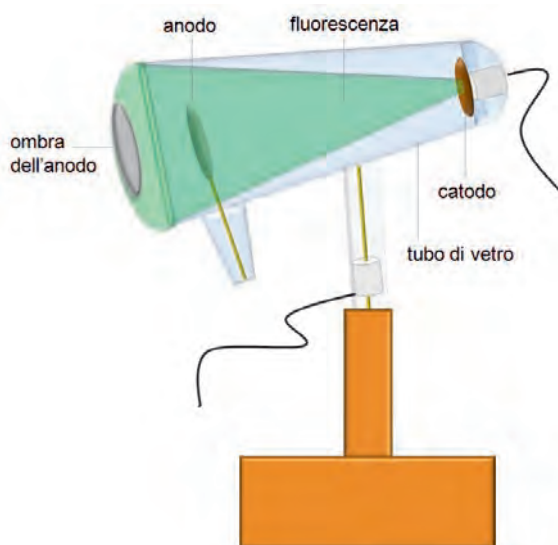


Figura 4.4: Rappresentazione schematica di un tubo di Hittorf-Crookes, un tubo di vetro contenente un gas rarefatto e ai cui estremi sono presenti due elettrodi. Quando tra gli elettrodi viene applicata una differenza di potenziale adeguata, il catodo emette elettroni. Gli elettroni emessi proseguono in linea retta verso l'anodo - l'elettrodo carico positivamente - eccitando il gas contenuto nel tubo, che torna al proprio stato fondamentale emettendo radiazione nella regione del visibile. Come ebbe a verificare W. C. Röntgen, anche l'anodo metallico viene eccitato, con conseguente emissione di raggi X. In proposito, si invita alla lettura della Sezione successiva.

4.4 La scoperta dei misteriosi raggi X

Contemporaneamente agli eventi di cui sopra, nel 1889, nella città universitaria bavarese di Würzburg, Wilhelm Conrad Röntgen venne nominato professore di fisica [32]. Sei anni più tardi, già direttore dell'Istituto di Fisica dell'Università di Würzburg, per studiare i raggi catodici Röntgen si procurò diversi strumenti, tra cui una bobina di induzione piuttosto

grossa e dei tubi di scarica (Figura 4.5). Era uno sperimentatore coscienzioso e spesso assemblava personalmente gli strumenti di cui aveva bisogno.



Figura 4.5: Ricostruzione del laboratorio dove W. C. Röntgen scoprì i raggi X, presso l'Istituto di Fisica dell'Università di Würzburg. Per gentile concessione di David Morgan-Mar, © 2007, diritti riservati.

Röntgen non divulgò mai alcun dettaglio sugli esperimenti che intendeva eseguire. Si sa soltanto che i tubi erano avvolti in un contenitore che schermasse la luce, da cui si può ipotizzare che volesse studiare un fenomeno di fluorescenza di intensità molto bassa. L'8 novembre 1895, "in un orario in cui gli assistenti hanno già lasciato il laboratorio", mentre conduceva un esperimento con un tubo di Hittorf-Crookes notò che una lastra fotografica di cianuro di platino e bario, appoggiata su di un tavolo a distanza considerevole dal tubo, emetteva fluorescenza ogniqualvolta una scarica elettrica attraversava il tubo. La fluorescenza non poteva essere dovuta ai raggi catodici, perché questi venivano completamente assorbiti dalle pareti del tubo e dall'aria all'esterno: il giovane scienziato tedesco Philipp Lenard aveva infatti stabilito che i raggi catodici potevano percorrere 6-8 cm prima di essere interamente assorbiti. Poco dopo la sua scoperta, Röntgen confidò a un amico di aver trovato qualcosa di interessante, ma di non essere certo che le sue osservazioni fossero corrette. Da quel giorno, per sei settimane, lo scienziato ripeté l'esperimento per sincerarsi della correttezza della sua osservazione iniziale, senza farne parola neppure con i suoi assistenti. Ne concluse che la fluorescenza osservata fosse causata da un agente ignoto che si propagava in linea retta dal punto in cui il raggio catodico colpiva la parete del tubo e a cui assegnò la definizione di **raggi X** (ovvero raggi incogniti). Questi ultimi venivano assorbiti dal materiale di cui era composta la lastra fotografica, con conseguente emissione di fluorescenza. Allo scopo di definire la natura dei raggi X e di capire se si propagassero in linea retta o se potessero essere rifratti o riflessi, lo studioso condusse una serie di esperimenti ingegnosi. Allontanò progressivamente la lastra fotografica dal tubo e scoprì che i raggi X percorrono distanze elevate in linea retta; mise tra il tubo e la lastra prima un libro, poi diverse sostanze (cloruro di sodio, zinco in polvere), realizzando che i raggi X possono penetrare strati spessi di materia - al contrario della luce visibile, che viene riflessa

e rifratta - e ne sono assorbiti in funzione della sua natura; introdusse infine la sua mano e vide sulla lastra l'immagine delle sue ossa. Quest'ultima osservazione lo portò ad acquisire diverse immagini, tra cui quella di una serie di pesi in ottone racchiusi in un contenitore in legno. Infine, tre giorni prima di Natale, portò la moglie Anne Berthe in laboratorio e ne fotografò le ossa di una mano, su un dito della quale campeggiava un anello (Figura 4.6): questa famosissima immagine viene ritenuta il primo esempio di radiografia.



Figura 4.6: La famosissima immagine ottenuta da W. C. Röntgen investendo con raggi X una mano della moglie, posta davanti a una lastra fotografica.

Nel corso dei suoi esperimenti, Röntgen scoprì che l'intensità dei raggi X poteva essere aumentata facendo colpire ai raggi catodici non già le pareti del tubo di vetro, bensì un metallo pesante: diede in questo modo inizio allo sviluppo di quello che oggi è definito tubo a raggi X (o tubo di Coolidge), una delle sorgenti di raggi X degli strumenti di laboratorio (Figura 4.7).

Röntgen comunicò la sua scoperta il 28 dicembre 1895, a valle di tutti gli esperimenti condotti. Negli stessi giorni scrisse la prima comunicazione alla Società Scientifica locale di Würzburg, intitolata *Un nuovo tipo di raggi*. Il 4 gennaio 1896, Emil Warburg informò la Società di Fisica di Berlino. Il giorno successivo, il quotidiano *Wiener Press* riportò la notizia e le informazioni sulla scoperta di Röntgen iniziarono ad essere diffuse in tutto il mondo. Il 16 gennaio 1896 il *New York Times* presentò la scoperta come nuova forma di fotografia in grado di rivelare solidi nascosti e di penetrare carta, legno e carne. Il quotidiano predisse “la trasformazione della chirurgia moderna, consentendo ai chirurghi di individuare la presenza di corpi estranei”. Nell'aprile 1896, Röntgen pubblicò la seconda comunicazione, riportando gli esperimenti di scarica di metalli e dielettrici⁵ irradiati in aria, in gas e in vuoto. Un anno dopo, nel marzo del 1897, apparve la terza comunicazione, contenente ulteriori osservazioni ed esperimenti.

Il lavoro di Röntgen ebbe conseguenze immediate: apparvero numerosi articoli in periodici dedicati alla fotografia, vennero individuate le prime applicazioni mediche e crebbe

⁵Solidi conduttori di corrente elettrica e isolanti, rispettivamente.

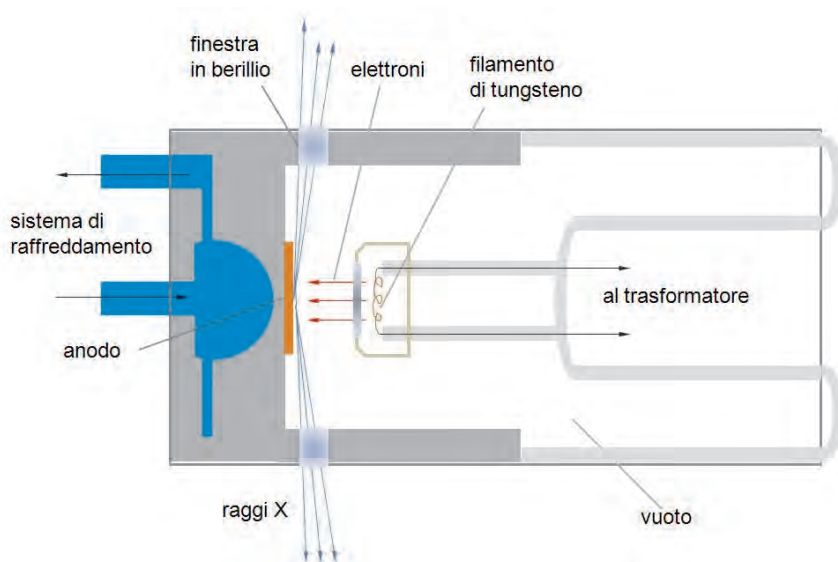


Figura 4.7: Rappresentazione schematica di un tubo di Coolidge. Quando viene applicata una differenza di potenziale adeguata tra catodo e anodo, il catodo (tipicamente un filamento di tungsteno) emette elettroni. Gli elettroni colpiscono l'anodo (tipicamente in molibdeno o in rame), con conseguente emissione di raggi X da parte dell'anodo stesso. I raggi X lasciano il tubo attraverso delle finestre in berillio, trasparenti a questa radiazione. Il processo provoca un intenso riscaldamento dell'anodo che va pertanto raffreddato costantemente, tipicamente mediante la circolazione forzata di acqua.

progressivamente la richiesta per i tubi di Röntgen. Incuriosito da tale successo, l'imperatore Guglielmo II invitò lo scienziato a illustrare la propria scoperta a palazzo, in quel di Berlino, e lo insignì dell'Ordine della Corona Prussiana, Seconda Classe.

La notizia delle immagini delle ossa venne riportata dai giornali e fu di pubblico interesse per alcuni mesi: vennero scritte commedie ridicolizzanti l'uso dei raggi X, si diffusero pubblicità di indumenti a prova di raggi X e circolarono aneddoti bizzarri, come l'uso dei raggi X da parte dei finanzieri per individuare tesori nascosti, o dei borseggiatori per identificare quali obiettivi (tasche o borse) colpire (Figura 4.8).

Per alcuni anni, i raggi X suscitarono interesse anche all'interno di una comunità di spiritualisti, che li interpretò come evidenza di un mondo accessibile non già ai sensi di tutti, ma solo a quelli di persone particolari.

Nel 1901, Röntgen venne insignito del Premio Nobel per la fisica "in riconoscimento dello straordinario servizio reso per la scoperta delle importanti radiazioni che in seguito presero il suo nome". Lo scienziato donò la vincita all'università e, come Pierre Curie, non volle brevettare la sua scoperta, in modo che tutta l'umanità ne potesse beneficiare. Purtroppo per i posteri, Röntgen non tenne un discorso al momento della ricezione del Premio Nobel: l'unica testimonianza delle settimane frenetiche di lavoro che lo portarono alla **scoperta dei raggi X** resta dunque l'asciutta esposizione dei risultati nelle sue pub-

da raggi X (Heinrich Rudolf Hertz, 1895; Wilhelm Ludwig Franz Hallwachs, 1895; Philipp Lenard, 1902; Wilhelm Wien, 1907; William Henry Bragg): il fatto che un quantitativo elevato di energia venisse trasferito dai raggi X alla materia portò a considerarlo un processo di collisione e ad attribuire ai raggi X natura particellare.

Nonostante gli studi di cui sopra, alla fine del 1911 la natura dei raggi X era ancora un enigma. Era già evidente che, se fossero state onde, avrebbero dovuto avere lunghezze d'onda molto piccole, dell'ordine di 10^{-10} m. Osservare diffrazione di raggi X sarebbe stata una prova schiacciante a favore della loro natura ondulatoria. I primi tentativi, infruttuosi, di ottenere diffrazione di raggi X per passaggio attraverso una fenditura fine vennero riportati da Röntgen nella sua prima comunicazione. I suoi sforzi vennero riprodotti nel 1903 dai fisici olandesi Hermann Haga e Cornelis Harm Wind: utilizzando una fenditura appuntita a forma di cuneo, i due studiosi osservarono, dal lato appuntito, un allargamento del fascio di raggi X trasmessi. Nel 1908 e 1909, Bernhard Walter e Robert Wichard Pohl, ad Amburgo, ripeterono l'esperimento con maggior cautela, ma senza ottenere conclusioni definitive. Nel 1910, P. P. Koch, un assistente di Röntgen, utilizzando le fenditure messe a punto da Walter e Pohl riuscì a osservare fenomeni potenzialmente riconducibili alla diffrazione. Purtroppo, il peso di questi esperimenti è stato frequentemente oggetto di dibattito; per esempio, esisteva una scuola di pensiero che riteneva che l'allargamento osservato da Haga e Wind fosse una mera illusione ottica.

4.6 La scoperta della diffrazione di raggi X

Come asserito nella sezione precedente, non vi furono progressi notevoli in merito alla natura dei raggi X sino al 1912. In tale anno, l'Università di Monaco vantava la presenza di un certo numero di professori riconosciuti a livello internazionale. Tra questi, sono di interesse per il prosieguo del nostro percorso Arnold Sommerfeld e i suoi collaboratori [34].

Sommerfeld, interessato per lungo tempo ai problemi della turbolenza, era direttore dell'Istituto di Fisica Teorica, dove ebbe il merito di convincere la facoltà che tale disciplina richiedesse, oltre a delle scrivanie e a una biblioteca, anche un laboratorio equipaggiato. Peter Paul Ewald era uno degli studenti che gravitavano attorno a Sommerfeld già dal 1908. Max von Laue,⁶ laureatosi a Berlino sotto l'egida di Max Planck e compiuti gli studi di dottorato a Göttingen, si trasferì a Monaco nel 1909 in qualità di docente e si unì al gruppo di lavoro di Sommerfeld. Gli interessi scientifici di von Laue erano concentrati sull'ottica e, in particolare, sulla teoria ondulatoria della luce. Non a caso, infatti, Sommerfeld gli propose di redigere il capitolo *Ottica ondulatoria* nel periodo in cui stava lavorando all'*Enciclopedia delle scienze matematiche*. Nel 1911, infine, Sommerfeld prese con sé Walter Friedrich allo scopo di effettuare nuovi esperimenti che rafforzassero la conoscenza teorica dei raggi X. Oltre a discutere di scienza durante i *Colloquia* organizzati periodicamente, con particolare attenzione ai raggi X e ai raggi γ , il gruppo di Sommerfeld amava trovarsi presso il caffè Lutz per uno scambio informale di idee su ogni argomento di interesse per la fisica. Si

⁶Max Laue ricevette il titolo nobiliare nel 1913, quando suo padre venne innalzato al rango di nobile ereditario. Per semplicità, nel seguito si adotterà sempre il titolo nobiliare.

narra di grafici e calcoli scritti direttamente sul marmo bianco dei tavolini del caffè, citato persino da Thomas Stern Eliot nel poema *The waste land*:

*Summer surprised us, coming over the Starnbergersee
With a shower of rain; we stopped in the colonnade,
And went on in sunlight, into the Hofgarten,
And drank coffee, and talked for an hour.*

Verso la fine dell'estate del 1910 Ewald faceva parte del gruppo di studenti di Sommerfeld già da due anni e decise di proporsi a lui come dottorando. Sommerfeld gli prospettò diversi argomenti di tesi ed Ewald rimase colpito da quello dedicato a studiare le proprietà ottiche di un insieme ordinato di oscillatori. In generale, un corpo che dà luogo a rifrazione della luce viene interpretato come una serie di oscillatori indotti a oscillare dalla radiazione incidente con un'ampiezza che dipende dalla frequenza della radiazione stessa. Come già sottolineato nel Capitolo 3, ogni oscillatore agisce come sorgente di un'onda che si propaga in tutte le direzioni, detta onda sferica. Per analogia, si pensi a un sasso gettato in acqua e alle onde circolari che si propagano dal punto in cui il sasso entra nell'acqua (Figura 3.3). Nei lavori di Planck e Lorentz noti all'epoca sull'argomento si era sempre assunto che gli oscillatori avessero una distribuzione casuale. Il compito di Ewald era capire cosa avrebbe implicato un insieme di oscillatori disposti in modo ordinato a formare un reticolo, modello dell'arrangiamento ordinato degli atomi in un cristallo. Ewald finì i suoi calcoli e iniziò a scrivere la tesi di dottorato tra le vacanze natalizie del 1911 e il gennaio dell'anno successivo. Le conclusioni a cui era giunto si allontanavano in modo radicale dalla teoria tradizionale. Per tale ragione volle discuterne con von Laue, che aveva una preparazione notevole sugli argomenti basilari della fisica delle onde. I due studiosi si incontrarono verso la fine di gennaio nell'Englischer Garten, un parco nei pressi dell'università. Ewald mise von Laue a parte del suo argomento di tesi, sottolineando che era interessato agli effetti, su di una disposizione regolare di oscillatori (atomi), della radiazione nella regione del visibile, la cui lunghezza d'onda è circa 500-1000 volte maggiore della distanza tra due oscillatori (due atomi in un cristallo). von Laue, piuttosto che seguire il ragionamento di Ewald, si chiese e gli chiese cosa sarebbe accaduto ammettendo che la radiazione incidente avesse lunghezza d'onda molto minore, confrontabile con la distanza tra due oscillatori. von Laue stesso scrive in proposito: "Durante la conversazione fui improvvisamente colpito dalla domanda ovvia sul comportamento di onde che fossero corte rispetto alle dimensioni del reticolo tridimensionale" [35].

La tesi di Ewald non beneficiò del colloquio, ma diede a von Laue un argomento di riflessione. Egli era convinto che, con fenditure sufficientemente piccole, anche i raggi X avrebbero dato luogo a diffrazione. Nel 1907, Wilhelm Wien aveva stimato che, se fossero stati radiazioni elettromagnetiche, i raggi X avrebbero dovuto avere lunghezze d'onda comprese tra 10^{-11} e 10^{-12} m. Le regolarità macroscopiche dei cristalli erano già state notate ai tempi di René Just Haüy e Auguste Bravais (si consulti in merito il Capitolo 1); successivamente, erano state spiegate in modo semi-quantitativo dai mineralogisti e razionalizzate matematicamente da Leonhard Sohncke, Evgraf Stepanovic Fedorov e Arthur Moritz Schönflies [36, 37], tra gli altri, in termini di distribuzione ordinata degli atomi o delle molecole secondo un reticolo tridimensionale regolare con un passo⁷ dell'ordine dei 10^{-10} m (a proposito di quanto introdotto da Fedorov e Schönflies si rimanda al Capitolo

⁷Ovvero con distanze inter-atomiche.

2). Il rapporto tra le distanze inter-atomiche in un cristallo e la lunghezza d'onda associata ai raggi X è dunque quello necessario a dare luogo a fenomeni di diffrazione: ciò portò von Laue a ritenere che, irradiando un cristallo con radiazione X, si sarebbe osservata diffrazione, ovvero che la distribuzione omogenea e periodica degli atomi in un cristallo fosse assimilabile a un **reticolo di diffrazione tridimensionale**. Si narra che discusse tale ipotesi nel 1912 con Sommerfeld, Wien e altri scienziati in occasione di un soggiorno in montagna durante le vacanze di Pasqua, incontrando una forte opposizione. I suoi colleghi sostenevano che il moto termico degli atomi avrebbe distorto il reticolo da essi formato al punto tale che non si sarebbe potuto apprezzare alcun fenomeno di diffrazione. Lo scienziato cercò supporto alla propria ipotesi anche durante gli incontri presso il caffè Lutz: qui prevaleva l'opinione secondo cui un esperimento sarebbe stato decisivo, in quanto avrebbe confermato o smentito la sua ipotesi.

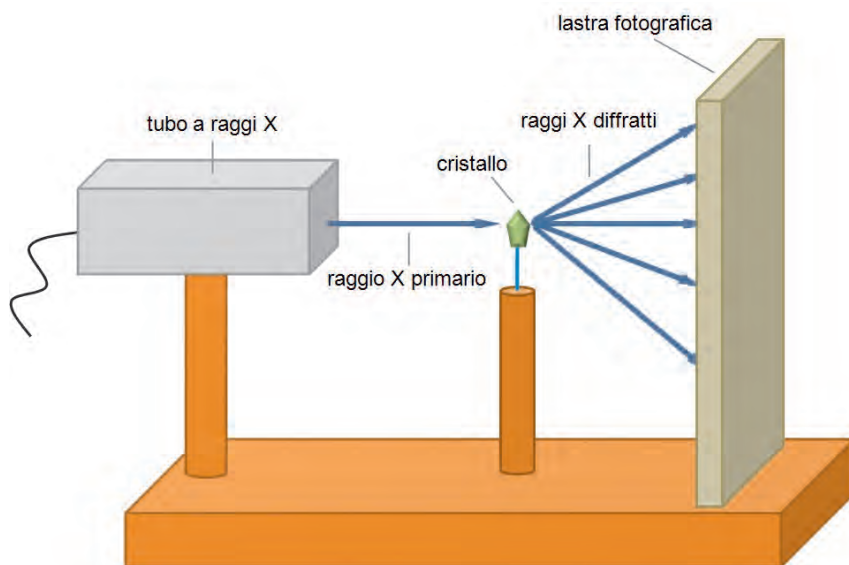


Figura 4.9: Rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale approntato da W. Friedrich e P. Knipping per provare che i cristalli diffrangono i raggi X. Da sinistra, è possibile apprezzare una sorgente policromatica di raggi X, il cristallo in esame e la lastra fotografica. Per questioni di chiarezza, la camera in piombo in cui trovava alloggiamento il cristallo e che schermava la lastra fotografica dalla radiazione X diffusa dall'aria non è rappresentata.

von Laue decise dunque di eseguire un esperimento. Chiese a Sommerfeld che gli venisse consentito di collaborare con il suo studente Friedrich, che in quel periodo era impegnato ad assemblare un tubo a raggi X e una bobina di induzione per svolgere esperimenti attinenti alla propria ricerca. Paul Knipping, collaboratore di Röntgen, si offrì volontario per fornire assistenza. L'esperienza di Friedrich sugli esperimenti che coinvolgevano i raggi X fu fondamentale: il giovane scienziato progettò e costruì la camera di piombo per alloggiare il cristallo, prestando particolare attenzione a schermare cristallo e lastra fotografica dalla radiazione X proveniente dalle pareti del tubo e dalla massa d'aria irradiata (Figura 4.9).

Decise inoltre di impiegare un goniometro per conoscere con accuratezza l'orientazione del cristallo e mise a punto un sistema di collimazione per avere informazioni accurate sulla direzione e sull'ampiezza del fascio incidente.

Il primo candidato fu il solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a disposizione in laboratorio e del quale potevano essere tagliati cristalli grossi e regolari (come potrete apprezzare seguendo la Ricetta no. 2). Utilizzarono, inoltre, cristalli di blenda (solfuro di zinco, ZnS), di sale da cucina (cloruro di sodio, NaCl) e di galena (solfuro di piombo, PbS), ottenendo risultati tra loro consistenti. In ogni caso, sulla lastra fotografica disposta dietro il cristallo, attorno alla macchia dovuta al raggio incidente si formavano, lungo anelli concentrici, macchie sfuocate di forma ellittica (Figura 4.10). Nonostante l'immagine impressa sulla lastra fotografica fosse grossolana, le macchie potevano essere imputabili solo alla diffrazione del raggio incidente da parte degli atomi disposti in modo regolare all'interno del cristallo a formare un reticolo tridimensionale: avevano acquisito una figura di diffrazione. Con un solo, semplice esperimento, vennero provati contemporaneamente due aspetti fondamentali, la **natura ondulatoria dei raggi X** e la **struttura ordinata dei cristalli**.

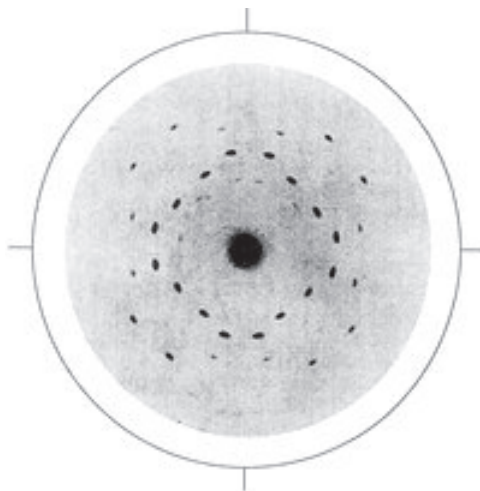


Figura 4.10: Una delle prime figure di diffrazione acquisite nel 1912 da W. Friedrich e P. Knipping lavorando con un cristallo di blenda. Attorno alla macchia centrale intensa dovuta al raggio primario, si possono osservare, lungo anelli concentrici, macchie meno intense dovute alla diffrazione dei raggi X da parte degli atomi del cristallo [38].

Naturalmente, Friedrich e Knipping si sincerarono che la figura di diffrazione fosse realmente imputabile al cristallo. Rimuovendo il cristallo dalla camera, la lastra registrava solo il raggio primario. Macinando il cristallo ed esponendo la polvere così ottenuta ai raggi X, sulla lastra fotografica erano visibili solo degli aloni, non già gli anelli di macchie ellittiche rilevati in precedenza.

Nella didascalia alla Figura 4.1 si sottolinea che è possibile ricostruire il reticolo che ha dato luogo a diffrazione della luce visibile mediante le informazioni desumibili dalla figura di diffrazione. Analogamente, von Laue realizzò immediatamente che le figure di diffrazione dei raggi X acquisite erano informative sulla **simmetria della struttura cristallina**.

Sviluppò quindi una teoria matematica che razionalizzasse la **diffrazione da parte di un reticolo tridimensionale**. Con tale teoria dimostrò che le macchie di diffrazione della blenda erano nella posizione attesa per un reticolo cubico primitivo (ovvero per una struttura in cui gli atomi fossero disposti ai vertici di un cubo, Figura 2.13 a sinistra). Inaspettatamente, solo alcune delle macchie previste teoricamente erano state acquisite, mentre altre erano **sistematicamente assenti**. von Laue ipotizzò che tale fenomeno fosse dovuto al fatto che la radiazione X utilizzata da Friedrich e Knipping non fosse uno spettro continuo ma contenesse solo alcune lunghezze d'onda: l'analisi di von Laue portò ad identificare cinque lunghezze d'onda comprese tra 1,27 e $4,83 \cdot 10^{-11}$ m. von Laue concluse dunque che fosse possibile osservare una macchia di diffrazione solo se si verificavano le condizioni adeguate per far diffrangere queste cinque lunghezze d'onda. Vedremo nella prossima Sezione che in questo frangente von Laue si sbagliò: la radiazione X impiegata da Friedrich e Knipping era uno spettro continuo e la ragione dell'assenza sistematica di alcune macchie di diffrazione, come arguì correttamente W. L. Bragg, va ricercata nelle peculiarità della struttura cristallina. In particolare, assumendo che la struttura della blenda non sia cubica primitiva, bensì cubica a facce centrate (ovvero ammettendo che gli atomi siano posizionati non solo ai vertici del cubo, ma anche al centro delle sue facce, Figura 2.13 a destra), si spiegano le **assenze sistematiche** osservate da von Laue e dai suoi colleghi.

Il lavoro di von Laue, Friedrich e Knipping venne descritto da Sommerfeld all'Accademia Bavarese delle Scienze, a Monaco, l'8 giugno 1912. Contemporaneamente, von Laue presentò la propria scoperta a Berlino, al gruppo di fisici a cui era appartenuto in precedenza, e a Würzburg, al gruppo di fisici capeggiati da Wien. Poco più tardi, apparvero due pubblicazioni sugli Atti dell'Accademia Bavarese. La prima, firmata da tutti e tre gli studiosi, contiene sia la teoria della diffrazione da un reticolo tridimensionale elaborata da von Laue, sia la descrizione degli esperimenti preliminari e conclusivi di Friedrich e Knipping. La seconda, a nome del solo von Laue, applica le formule della teoria alla figura di diffrazione della blenda. Molto più tardi, nel 1941, von Laue pubblicò un articolo riepilogativo di 350 pagine intitolato *Röntgenstrahlen interferenzen*.⁸

Nel 1914 von Laue venne insignito del Premio Nobel per la fisica “per la scoperta della diffrazione di raggi X da parte dei cristalli”. Come affermato da William L. Bragg nella sua dissertazione per il ricevimento del Premio Nobel: “Quando consideriamo i progressi nella conoscenza della struttura della materia che sono stati effettuati mediante l'effetto scoperto da von Laue, si è portati ad ammettere senza dubbio che tale scoperta occupa un posto unico nella storia della scienza” [39].

von Laue divenne direttore dell'Istituto Kaiser Wilhelm negli anni precedenti la seconda Guerra Mondiale e si dimise da tale posizione nel 1943, quando l'Istituto era orientato verso la costruzione di una bomba atomica sotto la guida di Werner Heisenberg. Come curiosità, riportiamo che quando i nazisti invasero la Danimarca, il chimico ungherese George de Hevesy disciolse le medaglie d'oro testimonianti i Premi Nobel di von Laue e James Frank in acqua regia,⁹ in modo tale che i nazisti non le scoprissero. All'epoca era illegale esportare oro dalla Germania e von Laue avrebbe potuto essere perseguito. Hevesy lasciò la soluzione contenente l'oro su uno scaffale nel suo laboratorio presso l'Istituto Niels Bohr. Alla fine della guerra, riprecipitò l'oro e la Società dei Premi Nobel ripreparò le medaglie utilizzando il metallo originale. Fiero oppositore del nazismo, al termine della guerra von

⁸Interferenze di raggi di Röntgen.

⁹Una miscela di acido nitrico e acido cloridrico concentrati in rapporto 1:3 in volume.

Laue lavorò per ricostruire la scienza tedesca. Per esempio, nell'autunno del 1946, collaborò alla creazione della Società di Fisica tedesca all'interno della Zona di Occupazione Britannica.

Infine, a livello nazionale italiano, vale la pena ricordare che il primo esperimento di diffrazione di raggi X venne condotto nel 1923 presso il Politecnico di Milano da Giorgio Renato Levi, che all'epoca collaborava con Adolfo Ferrari, Giorgio Peyronel e Giulio Natta.

4.7 La prima determinazione della struttura di un cristallo

Le pubblicazioni di von Laue suscitavano un certo interesse nella comunità scientifica. Tra gli altri, ne rimase affascinato William H. Bragg, allora professore di fisica a Leeds. Nell'estate del 1912, W. H. Bragg ne discusse con il figlio, William L. Bragg, palesando i propri dubbi sulla natura ondulatoria dei raggi X. Di ritorno a Cambridge per proseguire i propri studi dopo la pausa estiva, W. L. Bragg non cessò di riflettere sul lavoro di von Laue, focalizzando l'attenzione su tre aspetti specifici: la natura della radiazione diffratta dal cristallo, la forma delle macchie, la natura della struttura cristallina della blenda.

Si narra [40, 41, 42] che un giorno dell'autunno del 1912, durante una passeggiata, W. L. Bragg comprese come razionalizzare le figure di diffrazione acquisite da von Laue e dai suoi colleghi con un approccio alternativo a quello di von Laue: visualizzò la disposizione tridimensionale degli atomi in un cristallo come una successione di **piani atomici**.¹⁰ Ogni piano si comporta come uno specchio nei confronti della radiazione X incidente, ovvero la riflette. Ogni macchia della figura di diffrazione è dunque la traccia della radiazione elettromagnetica riflessa da una specifica famiglia di piani atomici, tra loro paralleli, presenti all'interno del cristallo. Riformulò in questo modo la teoria di von Laue sulle condizioni necessarie alla diffrazione dei raggi X, proponendo quanto è condensato nella cosiddetta **legge di Bragg**:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

ove n è un numero intero; λ è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti sul cristallo; d è la distanza tra i piani atomici di una famiglia; θ è l'angolo con cui la radiazione elettromagnetica incide sulla famiglia di piani (Figura 4.11). Riformulando, si ha diffrazione da parte di una famiglia di piani atomici se e solo se la quantità $2d \sin(\theta)$ è un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione incidente.

È importante sottolineare che la legge di Bragg stabilisce una relazione diretta tra la figura di diffrazione (l'angolo θ) e la disposizione degli atomi nel cristallo (le distanze interplanari d), ovvero la struttura cristallina. Come già anticipato, con questo approccio e nell'ipotesi che la radiazione X incidente fosse uno spettro continuo, W. L. Bragg riuscì a spiegare le assenze sistematiche notate da von Laue nella figura di diffrazione della blenda assumendo che i centri di diffusione (gli atomi) descrivessero un reticolo cubico a facce centrate, non già primitivo (Figura 4.12 a sinistra). Quale prova ulteriore della correttezza

¹⁰Per completezza, si sottolinea qui che il modello proposto da W. L. Bragg non trova corrispondenza nella realtà: se i semplici solidi metallici e ionici possono essere visualizzati come sequenze di piani di atomi (vedansi, per esempio, le Figure 4.12 e 4.13), questo non può dirsi nel caso di cristalli di specie più complesse, come i principi attivi o i pigmenti organici citati nel Capitolo 6 dedicato alle applicazioni.

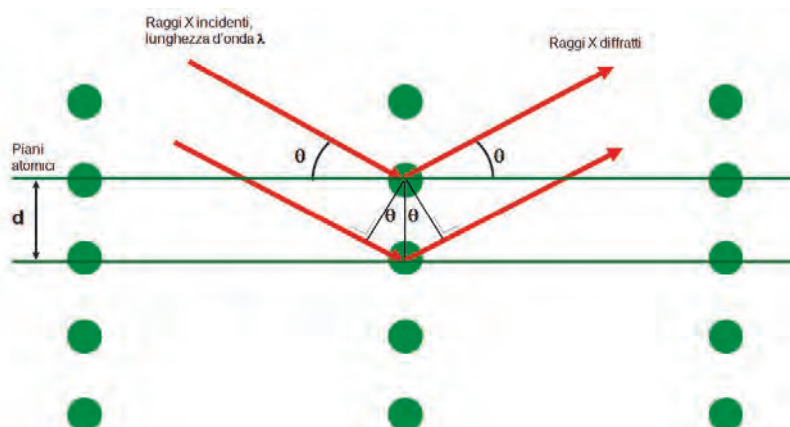


Figura 4.11: Rappresentazione schematica della legge di Bragg: gli atomi di un cristallo (le sfere verdi) vengono modellati in termini di famiglie di piani paralleli tra loro a distanza d . Quando la radiazione X di lunghezza d'onda λ colpisce il cristallo, si ha diffrazione se e solo se la quantità $2d \sin(\theta)$ è un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione incidente.

del suo approccio, W. L. Bragg risolse con successo, tramite le figure di diffrazione acquisite da von Laue, Friedrich e Knipping, anche le strutture dei cloruri di sodio e potassio (Figura 4.12 a destra).

Come sottolineato nell'introduzione, W. L. Bragg presentò le sue idee alla Società di Filosofia di Cambridge alla fine del 1912 e le pubblicò poco dopo negli Atti della Società Reale. Questo primo articolo venne seguito da un secondo, scritto in collaborazione con il padre, sullo sviluppo del primo **spettrometro a raggi X**, messo a punto da W. H. Bragg per esaminare la radiazione diffratta dai cristalli, nonché da un terzo, di solo suo pugno, sulla struttura del cloruro di sodio [22].

Lo spettrometro assemblato da Bragg padre contemplava un tubo a raggi X la cui emissione, collimata¹¹ da una serie di fenditure, colpiva il cristallo posizionato al centro dello strumento. I raggi diffratti venivano ricevuti e misurati da un rivelatore.¹² Il rivelatore era così sensibile alla radiazione X che potevano essere esaminati con successo anche cristalli piuttosto piccoli, delle dimensioni di uno o due millimetri.

Le strutture dei cloruri di sodio e potassio, desunte dalle figure di diffrazione acquisite a Monaco, vennero definitivamente confermate mediante misure con lo spettrometro. Attraverso le figure di diffrazione acquisite con lo strumento messo in opera dal padre, W. L. Bragg fu in grado di determinare la struttura cristallina di alcuni minerali semplici, a cui succedettero le strutture di diamante (in collaborazione con il padre), fluorite, pirite, calcite e dolomite (Figura 4.13).¹³

Nel 1915, i Bragg vennero insigniti del Premio Nobel per la fisica “per il loro servizio reso nell'analisi della struttura cristallina per mezzo dei raggi X”. W. L. Bragg aveva solo

¹¹Ridotta a un pennello sottile.

¹²Un contatore di fotoni X, nello specifico, una camera a ionizzazione.

¹³Rispettivamente fluoruro di calcio, CaF_2 , solfuro di ferro, FeS_2 , carbonato di calcio, CaCO_3 , carbonato di calcio e magnesio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

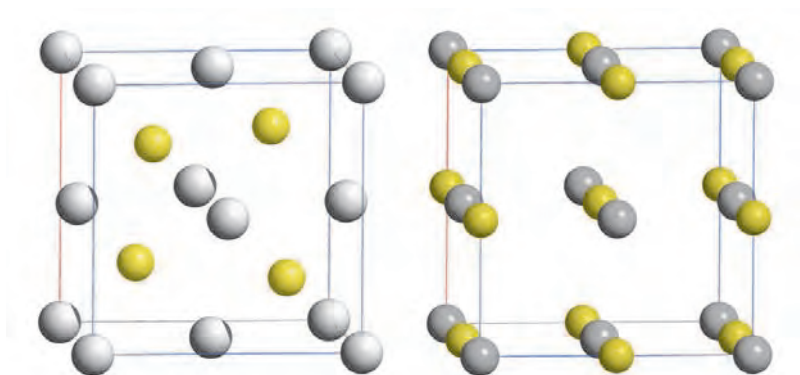


Figura 4.12: A sinistra: Rappresentazione di una porzione della struttura cristallina del solfuro di zinco: le sfere grigie rappresentano gli ioni zinco(II), mentre quelle gialle gli ioni solfuro. Si può notare l'impacchettamento cubico a facce centrate descritto dagli ioni zinco(II). Ogni ione è coordinato a sei ioni primi vicini di carica opposta. A destra: Rappresentazione di una porzione della struttura cristallina del cloruro di sodio: le sfere grigie rappresentano gli ioni sodio(I), mentre quelle gialle gli ioni cloruro. Si può apprezzare l'impacchettamento cubico a facce centrate descritto da entrambi gli ioni. Ogni ione è coordinato a sei ioni primi vicini di carica opposta. Per entrambi i composti è raffigurata la cella unitaria. La struttura del cloruro di potassio è analoga a quella del cloruro di sodio, anche se la cella unitaria è più grossa in ragione delle maggiori dimensioni dello ione potassio(I) rispetto allo ione sodio(I).

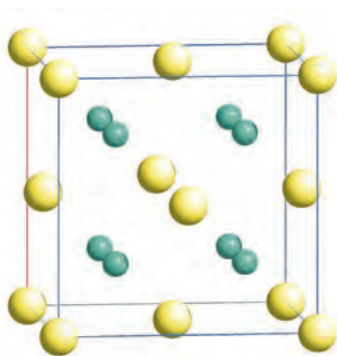


Figura 4.13: Rappresentazione della struttura del fluoruro di calcio; le sfere gialle rappresentano gli ioni calcio(II), quelle verdi gli ioni fluoruro. Si può apprezzare l'impacchettamento cubico a facce centrate degli ioni calcio(II) e l'impacchettamento cubico primitivo degli ioni fluoruro. Ogni ione calcio(II) è circondato da otto ioni fluoruro primi vicini, mentre ogni ione fluoruro è attorniato da quattro ioni calcio(II) primi vicini.

venticinque anni. Ad oggi (2014), è il più giovane vincitore di tale riconoscimento, nonché l'unico ad averne festeggiato il giubileo (50 anni).

La prima Guerra Mondiale provocò una riorganizzazione del lavoro universitario in Inghilterra che interruppe la ricerca dei Bragg per quattro anni. Dopo tale interruzione, a ventinove anni W. L. Bragg accettò il posto di professore di fisica a Manchester, dove si dedicò alla riformulazione della chimica dei silicati su base strutturale, ai metalli e alle proteine. Nel 1922, tenne il discorso di accettazione del Premio Nobel. In questa occasione, asserì che: “Lo studio della struttura cristallina, mediante l’ausilio dei raggi X, ci ha fornito per la prima volta un’idea della distribuzione degli atomi nei corpi solidi. L’analisi della struttura mediante un microscopio è limitata dalla grossolanità della luce che illumina l’oggetto, ragion per cui non potremo mai sperare di vedere dettagli più piccoli della lunghezza d’onda della luce. Utilizzando i raggi X, con le loro lunghezze d’onda così piccole, questo limite è stato diminuito in un solo colpo di diecimila volte” [39]. Emblematico, in questo senso, il titolo della biografia di W. L. Bragg redatta da Graeme K. Hunter: “La luce è un messaggero. Vita e scienza di William Lawrence Bragg” [43].

Oggi può apparire scontato, ma allora conoscere l’esatta disposizione degli atomi nei solidi, la loro distanza e i loro raggruppamenti fu un evento epocale. Mediante la struttura cristallina fu possibile accumulare una conoscenza più profonda sulla natura delle forze che legano gli atomi.¹⁴ Per esempio, mediante la risoluzione delle strutture dei cloruri di sodio e potassio, fu possibile confermare l’esistenza, in questa tipologia di solidi, del **legame ionico**: sodio (o potassio) e cloro non formano molecole, bensì sono **ioni** (atomi carichi) aventi cariche opposte, legati in virtù dell’attrazione elettrostatica reciproca. In proposito, nel 1946 Henry Lipson scrisse [45]: “La scoperta della diffrazione di raggi X da parte di Friedrich, Knipping e von Laue ha aperto nuovi orizzonti a coloro che sono interessati alla struttura della materia. Da allora, è possibile determinare l’intorno degli atomi e questo ha inevitabilmente portato a un nuovo e vivido interesse nei confronti delle proprietà della materia, il cui studio sembrava bloccato da una barriera impenetrabile. Inoltre, è stato conferito un nuovo *status* alla cristallografia. Non va più guardata come una tematica di interesse limitato; tutti gli uomini di scienza devono avere una conoscenza solida dei principi della cristallografia e l’abilità di applicarli ai loro problemi specifici.” Purtroppo, non tutti gli studiosi dell’epoca accettarono le importanti scoperte conseguenti alla determinazione delle prime strutture cristalline: nel 1927, quattordici anni dopo la determinazione della struttura cristallina del cloruro di sodio, il chimico Henry Edward Armstrong, nel suo articolo intitolato “Povero sale comune!”, afferma infatti: “Il Professor W. L. Bragg asserisce che: “nel cloruro di sodio non vi sono molecole rappresentate da NaCl. L’uguaglianza nel numero di atomi di sodio e cloro viene raggiunta mediante una disposizione a scacchiera degli atomi; è il risultato della geometria, non dell’accoppiamento degli atomi.” Questa affermazione è più che ripugnante per il senso comune. È assurda all’ennesima potenza. [...] La chimica non è il gioco degli scacchi né geometria, qualunque cosa sia la fisica dei raggi X. Non si deve più permettere che questa calunnia ingiustificata sul carattere molecolare del condimento a noi più necessario resti incontrastata” [46].

Nonostante simili manifestazioni di opposizione, dal 1912 a oggi sono state determinate mediante diffrazione di raggi X circa 900.000 strutture cristalline di sostanze aventi natura chimica diversa: partendo dalle sostanze più semplici, costituite da un solo tipo di atomi (gli elementi) o da due tipi di atomi (i composti inorganici binari), si è giunti sino ad aggregati di circa un milione di atomi (le proteine), attraverso gli innumerevoli composti organici,

¹⁴Per un approfondimento sull’argomento, si rimanda il lettore al testo *Molecular aggregation. Structure analysis and molecular simulation of crystals and liquids* di Angelo Gavezzotti [44].

inorganici e ibridi organici/inorganici, naturali o di sintesi, di diversa complessità.¹⁵ A titolo di esempio, attualmente (2013) la banca dati *Cambridge Structural Database* contiene circa 660.000 strutture cristalline di specie organiche o ibride organiche/inorganiche; la banca dati *Inorganic Crystal Structure Database* contiene circa 167.000 strutture cristalline di specie inorganiche; la banca dati *Protein Data Bank* contiene più di 97.000 strutture cristalline di acidi nucleici e proteine determinate mediante diffrazione di raggi X.

4.8 La nascita della diffrazione di raggi X da polveri cristalline

Nelle Sezioni precedenti abbiamo appreso che cristalli singoli aventi dimensioni comprese tra alcuni millimetri e alcuni decimi di millimetro diffrangono i raggi X. Si consideri ora una **polvere cristallina**, ovvero - in termini semplicistici - una popolazione di piccoli cristalli singoli aventi dimensioni comprese tra pochi milionesimi e pochi millesimi di millimetro e orientati in maniera idealmente casuale: un campione siffatto può dar luogo a diffrazione di raggi X? La possibilità di avere diffrazione di raggi X non solo da cristalli singoli, ma anche da polveri cristalline, venne provata ma non colta appieno da Friedrich e Knipping: per dimostrare che la figura di diffrazione fosse legata alla natura cristallina del cristallo singolo di cloruro di potassio analizzato, lo polverizzarono, esposero le polveri ai raggi X e osservarono non già delle macchie, ma degli aloni [34].

Esperimenti sistematici vennero effettuati solo nel 1916 presso l'università di Göttingen dal fisico Peter Josephus Wilhelmus Debye e dal suo studente di dottorato Paul Scherrer e, contemporaneamente, presso la compagnia General Electric negli Stati Uniti d'America da Albert Wallace Hull.

L'obiettivo originale di Debye era ottenere una prova sperimentale del modello atomico proposto da Niels Bohr, che riteneva che gli elettroni gravitassero attorno al nucleo lungo precise orbite circolari: Debye era convinto che la disposizione regolare degli elettroni lungo le orbite avrebbe dato luogo a fenomeni di diffrazione di raggi X. Decise dunque di eseguire esperimenti di diffrazione e coinvolse Scherrer. Allo scopo, utilizzarono inizialmente un tubo a raggi X per uso medico con anodo in platino, disponibile tra gli strumenti dell'Istituto presso cui lavoravano. Lo stesso Scherrer affermò più tardi che: "l'intero apparecchio appare ora come un pezzo preso da un museo" [47]. I primi esperimenti, condotti con carta e carbone come campioni, non consentirono di acquisire figure di diffrazione. I due studiosi attribuirono l'insuccesso al fatto che la radiazione emessa dall'anodo in platino venisse assorbita dalle spesse pareti in vetro del tubo. "Questo mi indusse a costruire un tubo a raggi X in metallo, raffreddato ad acqua e con anodo in rame. [...] Una finestra in alluminio, spessa 1/20 mm, permetteva ai raggi di uscire. Assemblai anche una camera di diffrazione cilindrica, del diametro di 57 mm, con una testina¹⁶ per il campione, del tipo in uso ancora oggi" [47]. Con questo strumento, prototipo della cosiddetta **camera di Debye-Scherrer**, investendo un campione di fluoruro di litio (LiF) con radiazione monocromatica,¹⁷ Debye e Scherrer registrarono su di una lastra fotografica, attorno alla

¹⁵In questo contesto, con complessità si intende il numero di tipi atomici che formano la sostanza in esame e la simmetria, più o meno elevata, che caratterizza la struttura cristallina.

¹⁶Un supporto.

¹⁷Caratterizzata da una sola lunghezza d'onda.

macchia dovuta al raggio primario, una serie di cerchi concentrici (i cosiddetti **anelli di Debye**, Figura 4.14a). Gli anelli registrati dalla lastra erano troppo intensi e stretti per essere dovuti alla diffrazione degli elettroni, come si sarebbe atteso sulla base del modello atomico di Bohr: i due studiosi capirono immediatamente che erano dovuti alla diffrazione degli atomi nei piccoli cristalli che componevano la polvere.

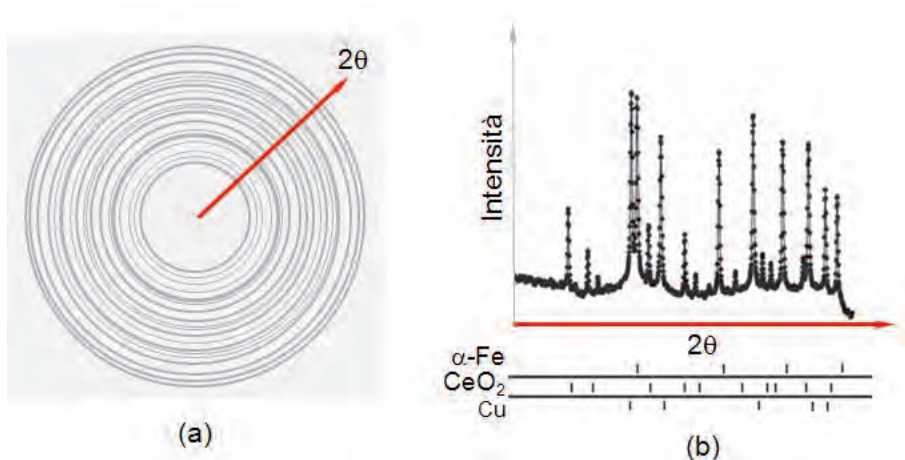


Figura 4.14: a) Figura di diffrazione di raggi X da polveri acquisita mediante uno strumento moderno con un rivelatore bidimensionale su una miscela di ferro, rame e ossido di cerio: si possono apprezzare i cosiddetti anelli di Debye delle tre fasi cristalline (per una raffigurazione dello strumento, vedasi Figura 4.16). Ogni anello è riconducibile a una delle macchie di diffrazione che sarebbero state osservate se la stessa specie fosse stata analizzata in forma di cristallo singolo. Muoversi radialmente, come indicato dalla freccia rossa, significa aumentare progressivamente l'angolo 2θ di diffrazione (l'angolo 2θ di diffrazione è l'angolo tra la direzione della radiazione X incidente e quella della radiazione X diffratta). b) Figura di diffrazione ottenuta dallo stesso campione di polveri acquisita mediante un moderno diffrattometro da polveri (per una raffigurazione dello strumento, vedasi Figura 4.17). L'intensità di ogni picco è riconducibile all'intensità media di uno specifico anello di Debye della figura (a). Muoversi da sinistra a destra lungo l'asse delle ascisse, come indicato dalla freccia rossa, significa aumentare progressivamente l'angolo 2θ di diffrazione. Le posizioni dei massimi dei picchi (o, analogamente, i raggi degli anelli di Debye) e, in misura minore, le intensità, sono "l'impronta digitale" di una fase cristallina. Nel caso specifico, è possibile attribuire alle tre fasi i picchi osservati.

Nelle Sezioni precedenti, a proposito della figura di diffrazione di un cristallo singolo, si è scritto che le specificità della figura vanno ricondotte alle peculiarità della struttura cristallina: esiste una relazione precisa tra le posizioni e le intensità delle macchie di diffrazione e la natura e la disposizione degli atomi nel cristallo, come evidenziato dalla legge di Bragg. Naturalmente, queste considerazioni possono essere estese anche a una figura di diffrazione ottenuta da una polvere cristallina: in effetti, ogni anello è riconducibile a una delle macchie di diffrazione che sarebbero state osservate se la stessa specie fosse stata analizzata in forma di cristallo singolo. Una **figura di diffrazione di raggi X da pol-**

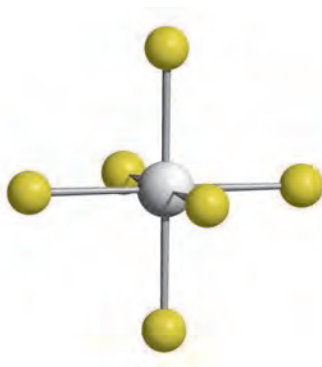


Figura 4.15: Lo ione complesso $[\text{PtCl}_6]^{2-}$: si può apprezzare la coordinazione ottaedrica dello ione platino(IV) (sfera grigia), legato a sei ioni cloruro (sfere gialle).

veri contiene pertanto le stesse informazioni di una figura ottenuta da un cristallo singolo, anche se l'estrazione delle informazioni, nel secondo caso, è decisamente meno onerosa. La scoperta della possibilità di determinare le strutture cristalline da dati di diffrazione da polveri ha ancora oggi un valore inestimabile, in quanto esistono innumerevoli sostanze che non sono disponibili in forma di cristallo singolo. Lo stesso Scherrer riconobbe che: “c’era un numero proibitivo di sostanze che erano di interesse” [47]. Scherrer si dedicò alla determinazione delle strutture di solidi con simmetria cubica. Tra questi, vale la pena citare il sale esacloroplatinato di potassio (K_2PtCl_6), la cui struttura cristallina confermò il modello elaborato da Alfred Werner, a Zurigo, sulla base del comportamento chimico: lo ione platino(IV) si trova al centro di un ottaedro i cui vertici sono occupati dai sei ioni cloruro a cui è legato (Figura 4.15).

Debye e Scherrer perfezionarono la camera già nel 1917. Molto semplicisticamente, in uno strumento siffatto il campione di polveri era introdotto in un capillare posto al centro ottico dello strumento, dove veniva investito da raggi X monocromatici e collimati. La radiazione X diffratta veniva registrata da una lastra fotografica cilindrica disposta attorno al campione. Naturalmente, le camere di Debye-Scherrer attuali conservano la geometria di quelle originarie (Figura 4.16).

Un altro strumento di ampia diffusione in ambito accademico e industriale è il **diffrattometro da polveri** (Figura 4.17): tipicamente, il campione di polveri è deposto su di un porta-campione piano situato al centro dello strumento, dove viene investito da raggi X monocromatici e collimati. La radiazione X diffratta viene collimata, acquisita da un rivelatore e digitalizzata. La figura di diffrazione che si ottiene in questo caso è una sequenza di picchi di intensità specifica e giacenti a specifici valori dell'angolo 2θ (Figura 4.14b). Ogni picco è riconducibile a uno specifico anello di Debye. Le due tipologie di figure di diffrazione contengono le stesse informazioni. In particolare, in modo semplicistico, le posizioni dei picchi (o, analogamente, i raggi degli anelli di Debye) sono informativi sulle dimensioni della cella unitaria della struttura cristallina; le intensità dei picchi (o degli anelli di Debye) contengono informazioni relative alla distribuzione della densità elettronica (ovvero degli atomi) all'interno della cella unitaria; infine, la larghezza dei picchi (o degli anelli di Debye) e la loro forma forniscono informazioni sulla dimensione media dei cristalliti e/o su una loro eventuale difettualità.

Albert Wallace Hull, l'altro pioniere della diffrazione di raggi X da polveri, si dedicò soprattutto alla determinazione delle strutture dei metalli [48]. Nel 1914 W. H. Bragg

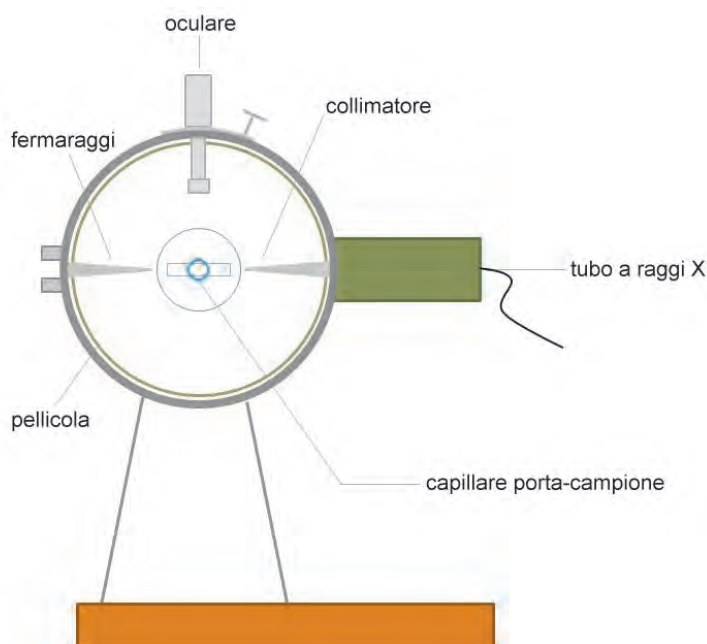


Figura 4.16: Rappresentazione schematica di una camera di Debye-Scherrer moderna: a destra si possono apprezzare la sorgente di raggi X e il collimatore degli stessi; al centro è visibile il capillare porta-campione nel suo alloggiamento; a sinistra il cosiddetto fermaraggi, per assorbire il raggio primario, che danneggerebbe la pellicola. Quest'ultima è adagiata sulla parete cilindrica in metallo. Quando è operativa, la camera è ovviamente chiusa da una parete in metallo.

visitò il Laboratorio di Ricerca della *General Electric*, dove tenne un seminario sulle analisi strutturali condotte da lui e dal figlio. Durante la discussione successiva all'intervento, Hull gli chiese se avessero determinato la struttura cristallina del ferro, molto utile per comprenderne il comportamento magnetico. Bragg dichiarò che non ne erano stati in grado e Hull decise di raccogliere la sfida, sebbene non avesse familiarità né con i raggi X, né con la cristallografia. Pianificò di utilizzare campioni di ferro in polvere, in quanto era noto che non fosse possibile ottenere cristalli singoli di ferro. Dopo aver lavorato per mesi sulle figure di diffrazione acquisite, realizzò che potevano essere spiegate pensando a un impacchettamento cubico a corpo centrato (Figura 2.13b). Sulla scia di questo successo, elaborò la teoria per l'analisi dei dati di diffrazione di raggi X da polveri e, nel 1917, pubblicò un articolo intitolato "Un nuovo metodo di analisi dei cristalli mediante raggi X". La prima Guerra Mondiale interruppe anche il suo lavoro, in quanto il Laboratorio di Ricerca venne impiegato per la rivelazione dei sottomarini. Solo al termine della guerra Hull scoprì con stupore che il metodo di determinazione delle strutture cristalline mediante diffrazione da polveri era stato scoperto in modo indipendente da Debye e Scherrer, che avevano pubblicato un articolo in merito un anno prima di lui. Dopo la guerra, Hull riprese il suo lavoro di determinazione delle strutture cristalline e analizzò quasi tutti i metalli comuni.

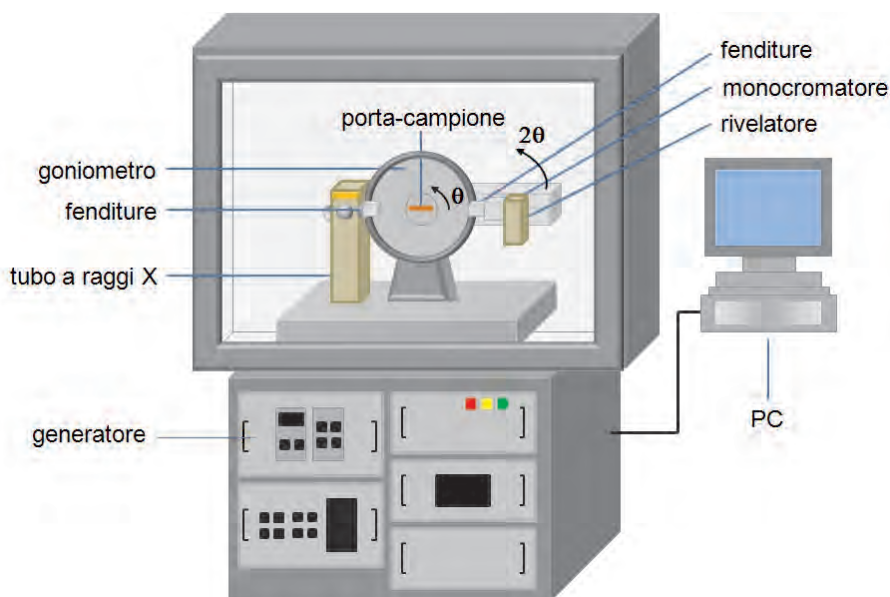


Figura 4.17: Rappresentazione schematica di un diffrattometro da polveri: il fascio di raggi X emesso dal tubo, alimentato da un generatore di alta tensione, viene collimato da apposite fenditure prima che raggiunga e investa il campione, preventivamente deposto sul porta-campione, posizionato al centro del goniometro. La radiazione diffratta dal campione viene collimata, eventualmente resa monocromatica da un monocromatore o “pulita” da un filtro e raccolta dal rivelatore. Durante l’acquisizione di una figura di diffrazione, in un diffrattometro come quello in figura il porta-campione e il braccio su cui è fissato il rivelatore vengono fatti ruotare con velocità angolare θ e 2θ , rispettivamente, lungo due circonferenze il cui centro coincide con quello del goniometro. La velocità di movimento di porta-campione e braccio del rivelatore e l’ampiezza dell’arco che percorrono vengono decise dal cristallografo, sulla base della natura del campione e della tipologia di informazioni da ottenere. Il cristallografo dunque imposta opportunamente il programma che gestisce l’acquisizione dei dati sul calcolatore a cui il diffrattometro è connesso. Lo stesso calcolatore riceve, in formato digitale, la radiazione diffratta acquisita dal rivelatore. Le componenti strumentali si trovano all’interno della cosiddetta “gabbia” dello strumento, le cui pareti laterali e posteriore e le cui porte di accesso anteriori sono di materiale che assorbe i raggi X. Se le porte anteriori non sono chiuse, il sistema di sicurezza dello strumento non consente l’apertura della fenditura del tubo a raggi X attraverso la quale emerge il fascio primario. Il risultato di una misura con questo strumento è la figura di diffrazione riportata in Figura 4.14b.

Già nel 1917, Debye e Scherrer e, in modo indipendente, Hull suggerirono che la diffrazione di raggi X da polveri potesse essere utilizzata per l’identificazione delle fasi cristalline presenti in un campione in forma di polveri. In effetti, i raggi degli anelli di Debye (o le posizioni dei picchi) e, in misura minore, le intensità dipendono solo dalla natura della specie analizzata - i valori di d che restituisce la legge di Bragg sono le impronte digitali della

specie. Come scrisse W. L. Bragg: “Il metodo di analisi sviluppato da Debye ha possibilità di sviluppo che sono difficilmente immaginabili al momento. È possibile analizzare una miscela di cristalli diversi, poiché ogni sostanza dà una serie caratteristica di anelli” [39]. Un aneddoto significativo in proposito riguarda un ipotetico campione di grafite in forma di fiocchi conservato presso la collezione mineralogica di Paul Heinrich Ritter von Groth a Monaco e messo a disposizione di Debye e Scherrer: con enorme stupore di questi ultimi, la procedura di identificazione delle fasi (la cosiddetta **analisi qualitativa**) rivelò che si trattava di triossido di molibdeno, MoO_3 [47].

Sebbene già W. L. Bragg avesse riconosciuto che: “il metodo è meravigliosamente adatto a studiare composti che non formano cristalli singoli, ma la cui struttura sia semplice” [39], fu solo durante la seconda metà degli anni ‘30 che la diffrazione di raggi X da polveri iniziò a riscuotere un certo successo, poiché in quel periodo la diffrazione di raggi X era impiegata soprattutto per la determinazione delle strutture da cristallo singolo. Nel 1936, Joseph D. Hanawalt e Harold W. Rinn formalizzarono l’approccio che consentiva di identificare le fasi cristalline presenti in un campione di polvere mediante la diffrazione di raggi X. In breve tempo, la diffrazione di raggi X da polveri divenne il metodo più utilizzato per effettuare analisi qualitative nella maggior parte dei laboratori chimici, mineralogici e metallurgici, in ambito accademico e industriale.

Con il supporto e l’approvazione della *Dow Chemical Company*, nel 1938 J. D. Hanawalt, H. W. Rinn e Ludo K. Frevel pubblicarono la prima banca dati contenente un migliaio di figure di diffrazione di raggi X da polveri di fasi cristalline note. Allo stesso tempo, sotto gli auspici del Consiglio Nazionale delle Ricerche canadese nacque una Commissione sull’Analisi Chimica mediante Diffrazione di Raggi X. Negli Stati Uniti sorse la Commissione E-4 della Società Americana per le Prove e i Materiali, a cui si unirono nel seguito l’Istituto di Fisica Britannico e la Società Americana di Diffrazione di Raggi X e di Elettroni. Questo gruppo, evolutosi nel Centro Internazionale per i Dati di Diffrazione, è responsabile della trasformazione, nel 1941, della banca dati di Hanawalt, Rinn e Frevel nel famoso *Powder Diffraction File*. Nato in forma cartacea come collezione di schede, il *Powder Diffraction File* venne digitalizzato nel 1984 e, da allora, viene continuamente aggiornato: la versione del 2012 contempla più di 328.000 voci.

Sempre negli anni ‘40, presso i laboratori della *Philips* negli Stati Uniti, William Parrish si stava specializzando nella strumentazione per diffrazione di raggi X. Il suo maggiore successo fu senza dubbio lo sviluppo del diffrattometro da polveri per il quale ricevette un brevetto nel 1947. Sebbene anche altri avessero suggerito di utilizzare rivelatori elettronici al posto della pellicola fotografica, i tentativi effettuati in precedenza si scontrarono con il problema di basse intensità e risoluzione.¹⁸ Parrish sviluppò uno strumento che migliorò l’ottica fino ad allora adottata a favore di intensità e risoluzione più elevate. Lo scienziato disegnò successivamente nuovi accessori e strumenti per l’allineamento, ma l’ottica era stata pensata così bene che venne modificata davvero poco nel corso degli anni. Assieme ai suoi collaboratori, sviluppò componenti di elettronica avanzata per la rivelazione e la discriminazione della radiazione X, tra cui i rivelatori a scintillazione. Il suo strumento divenne rapidamente l’apparato base per i laboratori di diffrazione e fu uno dei prodotti di maggiore successo di *Philips Electronics Industries*. Attualmente, è lo strumento più diffuso per la cristallografia a raggi X.

¹⁸Separazione tra picchi vicini.

Dopo l'invenzione dei primi diffrattometri da polveri, dotati di un sistema di rivelazione più accurato e preciso di una lastra fotografica, pionieri come Harold P. Klug e Leroy E. Alexander (1948) formalizzarono l'approccio necessario per l'**analisi quantitativa** *via* diffrazione di raggi X da polveri, ovvero per la quantificazione relativa dei diversi componenti di una miscela cristallina. La loro teoria ha portato allo sviluppo di una procedura analitica routinaria, grazie anche all'avvento di diffrattometri automatici gestiti da calcolatori e al trattamento dei dati mediante programmi sviluppati *ad hoc*.

I recenti progressi collegati all'impiego delle sorgenti di sincrotrone e allo sviluppo di calcolatori sempre più rapidi e potenti hanno consentito e consentono l'analisi di cristalli sempre più piccoli e complessi mediante esperimenti sempre più veloci. È considerevole il fatto che una tecnica sviluppata durante i primi anni del ventesimo secolo sia ancora così tremendamente importante e cresca ancora così rapidamente.

4.9 La scoperta della radiazione di sincrotrone

Un fascio di elettroni (o di una qualsiasi particella carica) accelerato lungo un percorso circolare emette un fascio molto stretto di radiazione elettromagnetica nella direzione in cui sta viaggiando. La radiazione emessa prende il nome di **radiazione (o luce) di sincrotrone**. I primi **acceleratori di particelle (ciclotroni)**, ove le particelle venivano accelerate mediante campi elettrici e deflesse dalle loro traiettorie rettilinee mediante campi magnetici, vennero costruiti dai fisici delle particelle negli anni '30 del XX secolo. All'interno di queste macchine, i nuclei degli atomi venivano scissi facendovi collidere particelle accelerate in stadi successivi ad altissime velocità con energie nell'intervallo dei gigaelettronvolt (GeV¹⁹): dal risultato di queste collisioni, i fisici cercavano le leggi fondamentali che governano il mondo al livello atomico e subatomico. La radiazione di sincrotrone non era ancora stata osservata.

La radiazione di sincrotrone naturale è prodotta nell'universo da particelle cariche che si muovono a spirale in un campo magnetico con velocità relativistiche²⁰ ed è dunque vecchia quanto le stelle. Venne predetta nel 1950 da Hannes Alfvén e Nicolai Herlofson e nel 1953 da Iosif S. Shklovsky, e osservata per la prima volta nel 1956 da Geoffrey R. Burbidge in un getto emesso dalla galassia ellittica supergigante Messier 87. Una classe di sorgenti astronomiche per cui l'emissione di radiazione di sincrotrone è importante sono le *Pulsar Wind Nebulae*, dette anche plerioni, di cui la Nebulosa del Granchio è esemplificativa. Si ritiene che anche i buchi neri supermassivi producano radiazione di sincrotrone per espulsione di getti prodotti da ioni (atomi carichi) accelerati dai campi magnetici dei buchi stessi.

Al contrario, la generazione di radiazione di sincrotrone da parte di elettroni accelerati a velocità relativistiche in **acceleratori circolari** progettati *ad hoc* risale solo a circa settant'anni or sono.

La prima osservazione²¹ di radiazione di sincrotrone non naturale venne effettuata presso i laboratori di ricerca della *General Electric*, a Schenectady (New York) il 24 aprile 1947 e venne annunciata nel maggio dello stesso anno da Frank R. Elder, Anatole Matvey Gu-

¹⁹Gli elettronvolt sono un'unità di misura dell'energia utilizzata tipicamente su scala atomica o subatomica. 1 elettronvolt è pari a circa $1,6 \cdot 10^{-19}$ joule (J) o a $3,83 \cdot 10^{-20}$ calorie (cal).

²⁰Prossime a quelle della radiazione elettromagnetica, 300.000 chilometri al secondo.

²¹Fu un'osservazione in senso letterale, in quanto si trattò di radiazione della regione della luce visibile.

rewitsch, Robert V. Langmuir, and Herbert C. Pollock in una comunicazione intitolata: “Radiazione dagli elettroni in un sincrotrone” [49]. Nel 1946, presso la *General Electric* venne costruito un acceleratore di elettroni (un sincrotrone) per studiare le collisioni tra queste particelle. Fortunatamente per il futuro della radiazione di sincrotrone, lo strumento non era completamente schermato e la copertura del tubo circolare in cui transitavano gli elettroni era trasparente, per permettere a un tecnico di monitorare il tubo con uno specchio e rilevare eventuali scintille. Al contrario, osservò un arco di luce bianco-bluastro (Figura 4.18) che il gruppo di scienziati realizzò provenire dal fascio di elettroni. Si ritiene che sia stato Langmuir a riconoscere nell’arco la radiazione di sincrotrone. Come talvolta capita, la radiazione di sincrotrone venne dunque individuata come sottoprodotto dell’esperimento che si voleva svolgere. Misure successive da parte del gruppo di ricerca della *General Electric* permisero di studiare le proprietà spettrali della radiazione di sincrotrone. Quando venne osservata per la prima volta nel 1947, la radiazione di sincrotrone non venne visualizzata come uno strumento, bensì venne considerata un effetto indesiderato, in quanto faceva perdere energia alle particelle oggetto di indagine.

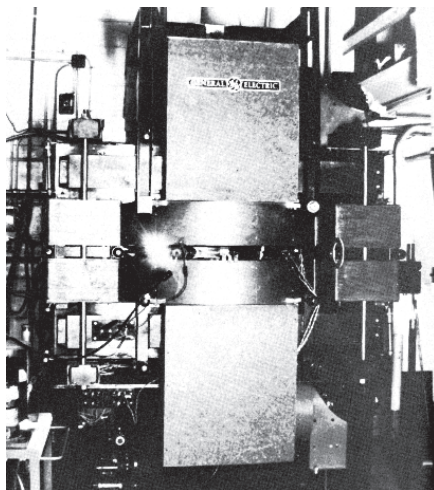


Figura 4.18: La prima osservazione di luce di sincrotrone artificiale effettuata presso i laboratori di ricerca della *General Electric* nel 1947 da parte di F. Elder, A. Gurewitsch, R. Langmuir e H. Pollock. Poiché si trattava di luce della regione del visibile, gli studiosi ne poterono intercettare un arco di colore bianco-bluastro (nella foto visibile al centro) attraverso le pareti trasparenti dell’acceleratore di particelle. Per gentile concessione di Albert Thompson, Lawrence Berkeley National Laboratory.

Sulla scia di questi primi esperimenti, sotto la guida dei due studiosi Robert P. Maden e Keith Codling venne messa in opera la *Synchrotron Ultraviolet Radiation Facility* (SURF) del *National Bureau of Standards*, per determinare le potenzialità della radiazione di sincrotrone come sorgente di radiazione per la spettroscopia nella regione dell’ultravioletto. La creazione di SURF diede l’avvio alla prima generazione di sincrotroni, anche se più che essere utilizzati come sorgenti di radiazione spesso erano dedicati agli studi di fisica nucleare o delle alte energie. Pochi individui erano allora interessati all’uso della radia-

zione di sincrotrone tal quale ed erano definiti “utenti parassiti”, ai quali veniva concessa soltanto una piccola frazione del tempo-macchina disponibile.

Dopo la costruzione di SURF, l'attività fiorì sia in Europa, sia in Asia. Presso il laboratorio di Frascati (Figura 4.19), vicino a Roma, i ricercatori iniziarono a misurare l'assorbimento della radiazione di sincrotrone di 1,15 GeV attraverso film sottili di metallo. Nel 1962, alcuni scienziati di Tokyo formarono il gruppo INS-SOR (*Institute for Nuclear Studies-Synchrotron Orbital Radiation*): entro il 1965, fecero esperimenti riguardanti gli spettri di assorbimento di solidi utilizzando radiazione di sincrotrone di 0,75 GeV. Il percorso verso energie maggiori e lunghezze d'onda minori fece un notevole passo in avanti con l'utilizzo dei 6,00 GeV di DESY (*Deutsches Elektronen-Synchrotron*) ad Amburgo nel 1964, impiegato sia per la fisica delle alte energie, sia come sorgente. Con lunghezze d'onda nella regione dei raggi X, sino a 10^{-11} m, gli scienziati di DESY furono in grado di effettuare esperimenti di assorbimento sui metalli e sugli alogenuri dei metalli alcalini.

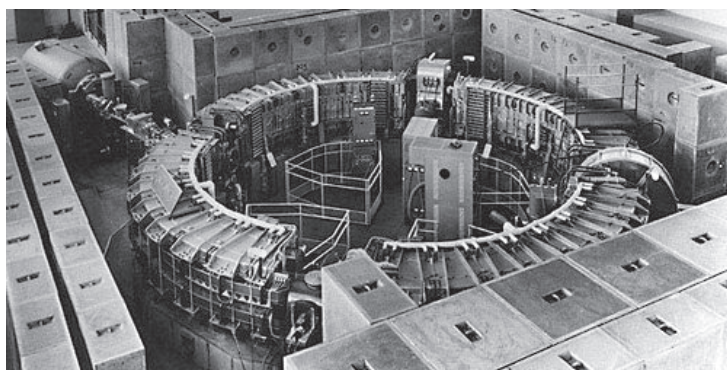


Figura 4.19: AdA, il primo anello di accumulazione a fasci collidenti per elettroni e positroni ideato da Bruno Touschek, docente dell'Istituto di Fisica, e realizzato a Frascati nel 1960: una macchina a cui si sono ispirati tutti i grandi collisori costruiti poi nel mondo. Per gentile concessione del Dipartimento di Fisica, Archivio Amaldi, Sapienza Università di Roma.

Il passo successivo fu lo sviluppo dei cosiddetti *storage ring*, la base di tutte le sorgenti odierne di radiazione di sincrotrone. Negli anni '50 del XX secolo, venne creata la *Midwest Universities Research Association* (MURA) che riuniva quindici atenei statunitensi, con l'obiettivo di sviluppare un progetto per un acceleratore di particelle. Come parte del progetto, gli scienziati Frederick E. Mills ed Ed Rowe disegnarono un anello particolare, detto appunto *storage ring*: in un anello siffatto, il fascio di elettroni circola continuamente a energia fissata per periodi anche di alcune ore e la radiazione di sincrotrone è conseguenza di sequenze ripetute di iniezione e accelerazione delle particelle. Tra i vantaggi di questo modello operativo vi sono un flusso di radiazione più elevato, uno spettro (intervallo di lunghezze d'onda) della radiazione costante nel tempo e una maggiore stabilità del fascio di elettroni.

Grazie al crescente interesse verso la radiazione di sincrotrone per lo studio dello stato solido, la MURA accettò alcune alterazioni al costruendo *storage ring* per consentire a “utenti parassiti” l'accesso alla radiazione di sincrotrone senza interferire con gli studi di fisica. Con la dissoluzione della MURA nel 1967 anche i fondi per il progetto originario

vennero meno. Tuttavia, supportata dall'Ufficio della Ricerca Scientifica della Aeronautica statunitense, l'Università del Wisconsin accettò la responsabilità di terminare lo *storage ring*, Tantalus I, e di renderlo operativo (Figura 4.20). Con un diametro di soli 3,45 m, Tantalus I emise la prima radiazione nel 1968 e venne dismesso nel 1986. Attualmente è esposto al Museo Smithsonian di storia americana. I miglioramenti introdotti negli anni gli permisero di raggiungere prestazioni notevoli: con diversi punti (stazioni) lungo l'anello in cui prelevare e utilizzare la radiazione di sincrotrone, Tantalus I divenne per molti aspetti un modello per i moderni centri multi-utente dedicati alla radiazione di sincrotrone.



Figura 4.20: Tantalus I, la prima sorgente di radiazione di sincrotrone a vantare, nel 1968, uno *storage ring*. Per gentile concessione del Centro di Radiazione di Sincrotrone, Università del Wisconsin, Board of Regents.

Ben presto si ebbe un'impennata nella diffusione degli *storage ring*. Nel 1971, ne divenne operativo uno presso il Laboratorio Anneau de Collision Orsay (ACO) a Orsay, in Francia. Nel 1974, con l'aiuto del gruppo di ricerca dell'Università del Wisconsin, il *National Bureau of Standards* convertì il suo sincrotrone nello *storage ring* SURF II (0,25 GeV). Lo stesso anno, il gruppo INS-SOR commissionò uno *storage ring* che lavorasse a 0,30 GeV, generalmente considerato il primo strumento disegnato dall'inizio specificamente per la produzione di radiazione di sincrotrone. Il primo *storage ring* che offrisse radiazione X a una vasta comunità di utenti fu invece SPEAR (2,5 GeV), presso lo *Stanford Linear Accelerator Center*, con ben cinque stazioni sperimentali.

Per alcuni anni, fisici delle particelle e "utenti parassiti" convissero. Tuttavia, mentre i primi erano interessati a basse correnti e talvolta anche a basse energie, ai secondi erano necessarie alte correnti ed energie. Fu inevitabile una frattura: i fisici si diressero verso centri come il CERN a Ginevra o il Fermilab a Batavia (Chicago), mentre la ricerca con luce di sincrotrone iniziò ad avere sorgenti dedicate. La prima ad aprire fu la *Synchrotron*

Radiation Source (SRS) a Daresbury, in Gran Bretagna. Con un diametro di 88 m e un'energia di 2 GeV, fu operativa dal 1981 al 2006-2008.

Negli Stati Uniti, dopo che uno studio del 1976 del Consiglio Nazionale della Ricerca aveva documentato uno squilibrio tra la domanda di radiazione di sincrotrone e la disponibilità, venne approvata la costruzione del *National Synchrotron Light Source* (NSLS) presso il Laboratorio Nazionale di Brookhaven. Dopo il completamento della costruzione, erano disponibili due *storage ring* separati e operativi a 0,7 e 2,5 GeV per la produzione di radiazione nell'ultravioletto e di raggi X, rispettivamente. Nello stesso periodo, il Centro per la Radiazione di Sincrotrone del Wisconsin sostituì Tantalus I con lo *storage ring* Aladdin (1 GeV), a Berlino iniziò a operare BESSY (0,8 GeV) e a Orsay SuperACO (0,8 GeV).

Progressivamente, alcuni dei centri di prima generazione iniziarono a evolvere verso la seconda generazione grazie a opportune migliorie e ad accordi per dedicare una frazione o talvolta tutto il tempo-macchina alla produzione di radiazione di sincrotrone.

La costruzione di sorgenti di luce di sincrotrone di terza generazione ci porta al presente. La *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble, Francia) fu la prima sorgente di sincrotrone per raggi X ad essere operativa nel 1994 (844 m di circonferenza, 6 GeV, 56 stazioni; Figura 4.21), seguita da *Advanced Photon Source* (1104 m di circonferenza, 7 GeV, 68 stazioni) al Laboratorio Nazionale di Argonne, negli Stati Uniti, verso la fine del 1996, e da SPring-8 (1436 m di circonferenza, 8 GeV, 62 stazioni) in Giappone alla fine del 1997. Questi acceleratori sono molto grandi (850-1440 m di circonferenza). Esistono poi acceleratori più piccoli (120-280 m di circonferenza), come Elettra Sincrotrone Trieste (2 GeV, Figura 4.22), che hanno un numero inferiore di stazioni rispetto a quelli più grandi, ma sono anche meno costosi; ne sono stati costruiti diversi in tutto il mondo, per esempio in Svizzera, Spagna, Germania, Svezia, Canada, Brasile, India, Giappone, Cina, Australia.

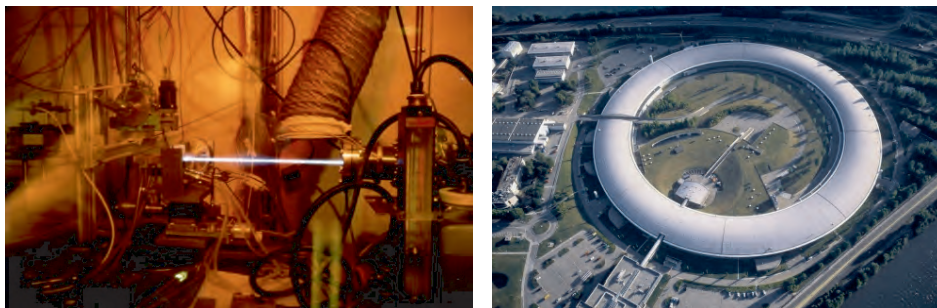


Figura 4.21: *European Synchrotron Radiation Facility*, ESRF, Grenoble. A sinistra: un fascio di luce di sincrotrone prodotto presso una stazione sperimentale a ESRF (per gentile concessione di Michael Krumrey, ESRF). A destra: Lo *storage ring* di ESRF visto dall'alto (per gentile concessione di Denis Morel, ESRF). Supportato da venti Paesi, ESRF è la più potente sorgente di luce di sincrotrone in Europa, ove ne sono operative altre dodici. Visitata ogni anno da diverse migliaia di ricercatori, possiede più di cinquanta stazioni operative ventiquattro ore su ventiquattro.

Gli attuali centri che producono luce di sincrotrone hanno almeno le dimensioni di un campo da football. Vi si produce radiazione molto speciale, dalla brillantezza estrema,

dalla lunghezza d'onda molto piccola e dalla sezione di un capello umano, che consente ricerche scientifiche e tecnologiche impensabili in passato, permettendo di analizzare molecole, campioni biologici e materiali con una precisione e una accuratezza maggiori di quanto può consentire uno strumento di laboratorio. Questi centri sono estremamente costosi e ne esiste pertanto un numero limitato. Gli investimenti totali in questi centri, gestiti a livello nazionale o addirittura internazionale, sono dell'ordine dei miliardi di euro. Attualmente, vi sono una settantina di anelli operativi come sorgenti di radiazione di sincrotrone sparsi in diciassette Paesi al servizio di fisici, chimici, biologi, geologi, scienziati dei materiali, cristallografi, ingegneri. In confronto agli Stati Uniti e all'Asia, l'Europa ha ricoperto un ruolo fondamentale nello sviluppo di tale campo, a partire dal lavoro pionieristico di DESY ad Amburgo nei primi anni '70 del XX secolo, attraverso la costruzione di sorgenti dedicate per i raggi X o la radiazione nell'ultravioletto, come BESSY a Berlino e ACO a Orsay negli anni '80, sino alla creazione di sorgenti moderne di terza generazione come ESRF a Grenoble, Elettra Sincrotrone a Trieste (Figura 4.22), BESSY II o SLS a Villigen. Ci sono altresì nuovi centri in progettazione in vari Paesi europei.

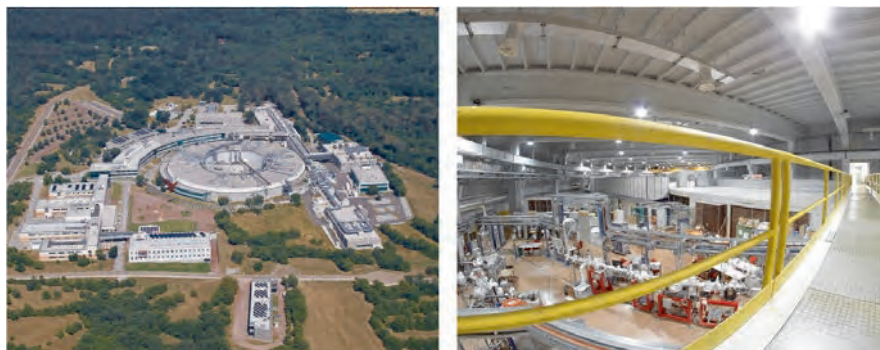


Figura 4.22: Elettra Sincrotrone Trieste. A sinistra: Una veduta aerea (per gentile concessione di Roberto Barnabà, Elettra Sincrotrone Trieste). A destra: Uno scorcio degli interni (per gentile concessione di Gabriele Crozzoli, Elettra Sincrotrone Trieste). Elettra Sincrotrone Trieste è al servizio della comunità scientifica internazionale dal 1993. Con una circonferenza di 260 m e un'energia di 2,0-2,4 GeV, è operativo ventiquattro ore su ventiquattro e contempla più di trenta stazioni sperimentali. Ogni anno vi fanno ricorso utenti da più di cinquanta Paesi.

Capitolo 5

I ferri del mestiere

(P. Roversi, S. Galli)

5.1 Tra scienza e artigianato

Sebbene sia passato un secolo dagli studi pionieristici di von Laue e dei Bragg, quella del cristallografo a raggi X è ancora una professione poco nota e un poco esotica.¹ Spesso, le persone che abbiano chiesto: “Che mestiere fa Lei?”, sentendosi rispondere: “Il cristallografo”, passano a discorrere di cristalleria o di terapie alternative. Altri, pur sapendo in che cosa consiste, la considerano una professione assimilabile a quella di un tecnico, piuttosto che a quella di uno scienziato. Un cristallografo vi dirà invece che è un mestiere che dà enormi soddisfazioni e può apportare alla ricerca scientifica creatività e produttività assieme.

A guardar bene, è un mestiere a metà tra scienza e artigianato perché, sebbene enormi progressi informatici e di automazione consentano oggi la determinazione strutturale su base semiautomatica per un numero elevato di cristalli, arriva prima o dopo una struttura più difficile da determinare. E allora il cristallografo deve aguzzare l'ingegno, essere inventivo e magari adattare un protocollo tradizionale, oppure trovarne uno nuovo.

Questo Capitolo si propone di illustrare le attività più “cristallografiche” nelle quali il cristallografo si trova coinvolto durante la sua settimana lavorativa, in maniera che ci si possa fare un'idea della sua professione. Le prossime Sezioni, dunque, descrivono gli stadi del processo di determinazione di una struttura cristallina, dalla preparazione del campione all'acquisizione e al trattamento dei dati di diffrazione, alla costruzione e pubblicazione della struttura, con particolare riguardo al come, al quando e al perché di ogni stadio.

5.1.1 Cristallo - maneggiare con cura

Come spiegato nella Sezione 3.7, un cristallo di cui ci interessi la struttura va irraggiato con i raggi X. A meno che non si tratti di una pietra preziosa che venga da un anello, di un referto forense o di una pietra trovata in un'escursione mineralogica, il cristallo oggetto di studio di solito cresce da una soluzione in un laboratorio di chimica o di biologia strutturale². La prima sfida che deve affrontare un cristallografo è dunque il trasferimento

¹L'Elenco Mondiale dei Cristallografi conta oggi 12.139 persone da più di 74 paesi.

²Non ci occupiamo qui della crescita del cristallo, che è trattata in dettaglio nel Capitolo 7.

del cristallo, dalla soluzione in cui è cresciuto o dal contenitore in cui è stato conservato dopo l'estrazione dalla soluzione o dopo il rinvenimento, a un **supporto porta-campione** che consenta di orientarlo nel fascio di raggi X che verrà impiegato per studiarlo.

Attualmente, i cristalli esaminati in laboratorio mediante diffrazione di raggi X con un diffrattometro convenzionale, decisamente più piccoli di quelli analizzati dai pionieri von Laue e Bragg, debbono avere dimensioni dell'ordine dei decimi di millimetro. Queste dimensioni consentono che tutto il cristallo venga "bagnato" dal fascio di raggi X incidente, che ha una sezione comparabile, e che non vi siano porzioni di cristallo non investite dalla radiazione. La seconda difficoltà con cui deve misurarsi un cristallografo è quindi la dimensione ridotta dei cristalli, che richiede l'ausilio di un microscopio ottico per visualizzarli e uno strumento come un ago, uno spillo o un cappietto con cui spostarli e ruotarli, per valutarli, scegliere quello che appare meglio formato e trasferirlo sul porta-campione. Non tutti i cristalli sono robusti e resistenti: a volte, per evitare di polverizzare il cristallo mentre lo si osserva o lo si trasferisce, occorre una mano ferma quasi come quella di un chirurgo.

"Quale cristallo scegliere?", ci si potrebbe chiedere a questo punto. Per quanta cura si possa mettere nella scelta del cristallo, la prova ultima della sua qualità è la bontà dei dati di diffrazione acquisiti, posto che la strategia di acquisizione dei dati sia ottimale. In primo luogo, è importante che sia un **cristallo singolo**, ovvero che sia cresciuto da solo e non interconnesso con altri a formare un conglomerato. Per valutare se un campione è effettivamente un cristallo singolo, è possibile guardarlo con un microscopio a luce polarizzata. Si può verificare che, ruotando un campione quando è illuminato da luce polarizzata, se esso è un cristallo singolo, ad un certo angolo di rotazione scomparirà completamente alla vista. Se non è singolo, ne scomparirà solo una porzione.³ Inoltre, è bene selezionare un cristallo che appaia ben formato, con una morfologia ben definita, anche se questo, quando si cresce un cristallo in laboratorio, può essere difficile da realizzare. Se il cristallo è più grosso del necessario ma non è né troppo fragile né troppo duro, è possibile tagliarlo (per esempio impiegando una lametta da barba) prima di montarlo sul porta-campione. Quest'ultimo può essere:

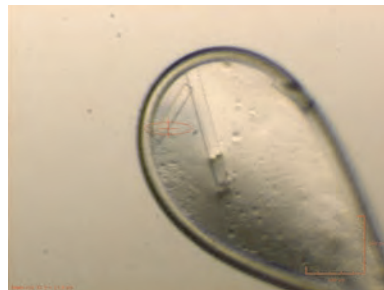
1. Una **fibra di vetro** del diametro dell'ordine dei decimi di millimetro, sulla cui punta il cristallo viene attaccato con un collante epossidico (Figura 5.1a).
2. Un **cappietto di nylon** montato su una base metallica (Figura 5.1b), con cui il cristallo viene pescato direttamente dalla soluzione in cui è cresciuto. Il cristallo è intrappolato dal film di liquido nel cappietto. Questo tipo di porta-campione si usa spesso in concomitanza con la crioprotezione, per la spiegazione della quale si rimanda alla prossima Sezione.
3. Un **capillare** di materiale trasparente ai raggi X (Figura 5.1c) o una **piastra multipozzetto** (in uso soprattutto presso le sorgenti di luce di sincrotrone, Figura 5.1d), in cui è possibile irradiare il cristallo con la soluzione in cui è cresciuto, qualora non sia stabile all'aria.⁴ I capillari e le piastre multipozzetto vengono impiegati anche in presenza di cristalli piccolissimi (alcune decine di micrometri), che vengono esposti ai

³Questo controllo non è possibile per i cristalli a simmetria cubica, che non ruotano la luce polarizzata.

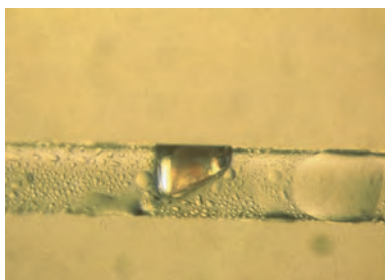
⁴È possibile che il cristallo non sia stabile all'aria perché viene ossidato dall'ossigeno, oppure perché viene letteralmente liquefatto dall'umidità, o ancora in quanto perde il solvente che fa parte della struttura cristallina e si degrada (a questo proposito, si dice che il cristallo "sfiorisce"). I primi a capire che i



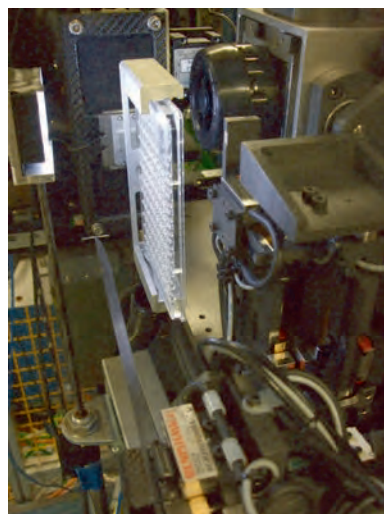
(a) Fibra di vetro



(b) Cappietto



(c) Capillare



(d) Piastra multipozzetto

Figura 5.1: Supporti per cristalli pronti per i raggi X. a) Cristallo incollato su una fibra di vetro, ingrandimento 40x. Una tacca piccola equivale a 0,025 mm. Immagine dono di Riccardo Destro, Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano. b) Due cristalli in un cappietto di nylon. Dono di John L. Kiappes Jr., Dipartimento di Biochimica, Università di Oxford, Inghilterra, Regno Unito. c) Un cristallo in un capillare. Dono di Elspeth Garman, Dipartimento di Biochimica, Università di Oxford, Inghilterra, Regno Unito. d) Una piastra con 96 pozzetti montata sul supporto apposito presso la linea I24 della sorgente di luce di sincrotrone Diamond, Harwell, Inghilterra, Regno Unito. Con questo mezzo i cristalli si possono esporre ai raggi X a temperatura ambiente nella soluzione in cui sono cresciuti. Immagine donata da Dave Stuart e Luigi De Colibus, Divisione di Biologia Strutturale (STRUBI), Dipartimento Nuffield di Medicina Clinica, Università di Oxford, Inghilterra, Regno Unito.

cristalli di proteine andavano incapsulati per impedire che si asciugassero furono Bernal e Hodgkin, vedi Sezione 6.1.2.

raggi X direttamente nell'intorno in cui sono cresciuti, grazie allo sviluppo di sorgenti di raggi X speciali (si parla, in proposito, di sorgenti con microfuoco).

Dopo aver montato il cristallo sul porta-campione (fibra, cappietto o capillare), questo viene a sua volta inserito su di una **testina goniometrica** che, come vedremo nel seguito, consente di centrare il cristallo nel fascio di raggi X.

5.1.2 L'antigelo nei cristalli

Dal punto di vista del cristallografo, l'incontro tra cristallo e raggi X è quanto di meglio ci sia per ottenere informazioni sulla struttura molecolare e cristallina. I cristalli, invece, se potessero, eviterebbero i raggi X: la radiazione X ionizza infatti la materia estraendo elettroni dai legami chimici più deboli (per esempio i legami zolfo-zolfo delle proteine); tali elettroni, a loro volta, diffondono nel cristallo provocando danni ulteriori (Figura 5.2a). Il **danno da radiazione** avviene in punti diversi del cristallo in diversi momenti, in maniera del tutto casuale, distruggendone l'ordine e la capacità di diffrangere che da quell'ordine dipende. Si capisce allora perché il danno da radiazione sia una sorgente di grattacapi per il cristallografo: ritrovarsi con un cristallo danneggiato dai raggi X e incapace di diffrangere prima di aver terminato l'esperimento di diffrazione equivale ad aver compiuto molta fatica per nulla. Fortunatamente, per la maggior parte delle specie organiche, inorganiche o ibride organiche/inorganiche, il danno da radiazione è trascurabile e l'esperimento di diffrazione di raggi X può essere condotto senza particolari cautele: il cristallo non subisce danni tali da compromettere la qualità della radiazione diffratta.

Non è così, invece, nel caso delle macromolecole, estremamente sensibili ai raggi X. Molto presto nella storia della cristallografia macromolecolare, si capì che raffreddando il cristallo si rallenta la diffusione degli elettroni liberi e di conseguenza si minimizza il danno indotto dai raggi X. Per fortuna, si erano già costruiti **criostati** per misurare la diffrazione di raggi X da campioni mantenuti a temperature prossime a quelle dell'azoto o dell'elio liquidi (rispettivamente, attorno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$). Raffreddare i cristalli, tuttavia, comporta non solo dei costi, ma anche e soprattutto dei rischi: mentre la temperatura si abbassa, ci si può imbattere in una **transizione di fase** a dare un **polimorfo**⁵ della specie oggetto di studio. Se la nuova fase comporta una variazione di volume del cristallo, le forze che si originano da tale variazione possono minare la qualità del cristallo, fino a renderlo assimilabile a una polvere microcristallina, o persino staccarlo dal porta-campione.⁶

Un altro problema sollevato dai cristalli di macromolecole risiede nel fatto che non hanno un impacchettamento compatto e contengono, all'interno del reticolo ordinato formato dalle macromolecole, canali in cui la soluzione acquosa madre⁷ rimane occlusa in modo disordinato. L'acqua presente in questi canali ghiaccia a temperature inferiori agli $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ con conseguente disintegrazione del cristallo (Figura 5.2b). Per minimizzare questo fenomeno, negli anni '90 prese piede l'idea di aggiungere composti antigelo nei cristalli di macromolecole, proprio come si fa con i radiatori delle automobili per impedire che il freddo invernale ghiacci l'acqua e faccia crepare il sistema di raffreddamento (Figura 5.2c). Il trattamento

⁵Per un'introduzione al concetto di polimorfismo, si veda la Sezione 6.2.1.

⁶Queste eventualità non sono comunque i problemi più rilevanti: in generale, infatti, se si assiste a una transizione di fase, la struttura cristallina che si va a investigare non è più quella di interesse, anche se nel caso di cristalli molecolari potrebbe essere altrettanto utile al fine di determinare la struttura molecolare.

⁷La soluzione in cui è cresciuto il cristallo della macromolecola.

si chiama **crioprotezione**. I composti antigelo (per esempio **glicerolo**, **etilenglicole**) mantengono l'acqua presente nei canali del cristallo in fase amorfa e consentono al cristallo di sopravvivere al raffreddamento a temperature sotto gli 0 °C. Oggigiorno, la maggior parte degli esperimenti di diffrazione di raggi X su cristalli di macromolecole viene condotta mantenendo i cristalli in un flusso di **azoto gassoso** (vedasi Figura 2.2) (attorno a -150 °C) dopo averli crioprotetti.

5.1.3 Centrare il cristallo (e non il cristallografo) nei raggi X

Quando il cristallografo è riuscito a montare il cristallo sul porta-campione e quest'ultimo è stato posizionato sulla testina goniometrica, dopo aver crioprotetto il cristallo se necessario, tutto è pronto per l'incontro tra il cristallo e i raggi X.

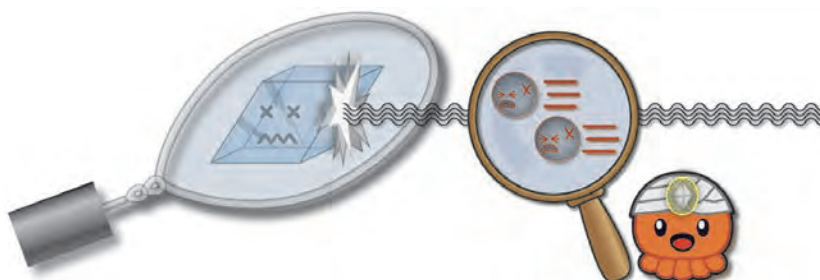
In un diffrattometro convenzionale da laboratorio, come quello schematizzato in Figura 5.3, la sorgente di raggi X può essere un **generatore ad anodo rotante** oppure un **tubo a raggi X** (Figura 4.4); alternativamente, come accennato nella Sezione 4.9, è possibile avvalersi di luce di **sincrotrone**. Come mostra la Figura 5.3, oltre alla sorgente di raggi X, componenti principali dello strumento sono:

1. Un **monocromatore**: tipicamente, si tratta di un cristallo tagliato e orientato in modo tale da rendere monocromatica la radiazione emessa dalla sorgente, ovvero in modo tale da selezionare il passaggio di radiazione di una sola lunghezza d'onda; comunemente, una sorgente di raggi X per diffrattometri da cristallo singolo ha l'anodo in molibdeno e la radiazione che viene selezionata dal monocromatore, un cristallo di grafite pirolitica, ha lunghezza d'onda pari a 0,71073 Å.
2. Un **collimatore**, che serve per ridurre il fascio di raggi X a un pennello sottile, di diametro inferiore al millimetro.
3. Un **goniometro**, a cui sono fissati il rivelatore e la testina goniometrica; controllato dal programma di gestione della raccolta dei dati, il goniometro muove, lungo circonferenze specifiche, la testina goniometrica (e talvolta anche il rivelatore), allo scopo di acquisire tutti i massimi di diffrazione necessari per la determinazione della struttura cristallina.
4. Un **rivelatore** di raggi X, ovvero un dispositivo in grado di acquisire, misurare e digitalizzare la radiazione diffratta dal cristallo, sia esso un contatore a scintillazione o un rivelatore bidimensionale. Mentre quest'ultimo acquisisce più raggi diffratti contemporaneamente, il contatore può misurare solo un raggio diffratto alla volta.⁸

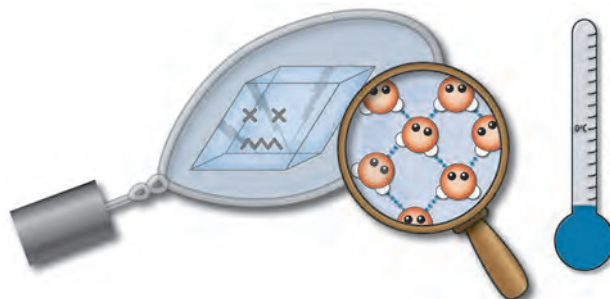
Come evidente in Figura 5.3, i componenti principali del diffrattometro (sorgente, goniometro, rivelatore) sono racchiusi in quella che viene definita la “gabbia” dello strumento, al cui interno si accede mediante delle porte scorrevoli, ad esempio per posizionare la testina

⁸Per questo motivo, un esperimento di diffrazione che usi un moderno rivelatore bidimensionale può durare da pochi minuti a poche ore, mentre le misure di diffrazione con contatori a scintillazione possono durare una o più settimane, anche in ragione del sistema cristallino a cui appartiene la specie in esame, ovvero del numero complessivo di massimi di diffrazione da misurare; per un composto molecolare di piccole dimensioni, si può trattare di 1.000-10.000 massimi (si veda in proposito la Sezione 5.1.4). Le pellicole fotografiche, il primo tipo di rivelatore utilizzato, non sono oggi più impiegate.

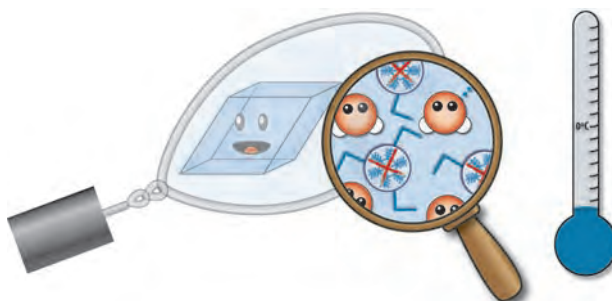
goniometrica sul goniometro o per centrare il cristallo: le pareti laterali e posteriore della gabbia e le porte vengono costruite con un materiale in grado di schermare l'operatore



(a) Danno da radiazione



(b) Ghiaccio nei cristalli



(c) Crioprotezione

Figura 5.2: a) I raggi X possono danneggiare i cristalli. Nell'ingrandimento del fascio di raggi X si vedono i fotoni X ("dualismo onda-particella"). b) L'acqua contenuta nel cristallo di una macromolecola, se raffreddata sotto gli $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, forma ghiaccio e distrugge il cristallo stesso. c) Aggiungendo una sostanza antigelo al cristallo di una macromolecola lo si può raffreddare e proteggere dal **danno da radiazione** senza che le molecole di acqua in esso contenute ghiaccino. Figura per gentile concessione di Daniel Badía Martínez.

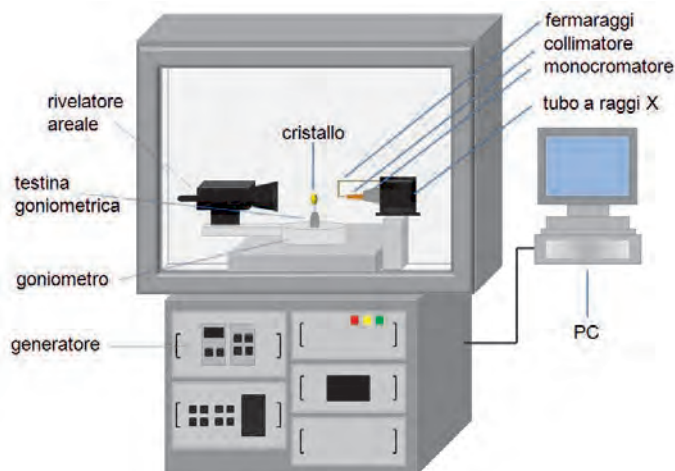


Figura 5.3: Rappresentazione schematica di un diffrattometro a raggi X convenzionale. In evidenza le componenti principali, ovvero la sorgente di raggi X, il monocromatore, il collimatore, il goniometro, la testina goniometrica, il rivelatore. Per una spiegazione più approfondita si rimanda al testo.

dalla radiazione X.⁹ Solo se le porte sono chiuse il sistema di sicurezza di cui è dotato lo strumento consente l'apertura della fenditura della sorgente da cui esce il fascio di raggi X. Per quanto possa apparire strano, i diffrattometri moderni hanno la stessa configurazione e gli stessi componenti principali della strumentazione utilizzata da W. Friedrich e P. Knipping nel 1912 (per un confronto, si rimanda alla Figura 4.9). Chiaramente, ci sono stati notevoli miglioramenti da allora, in particolar modo grazie alla semiautomatizzazione, e ogni componente è attualmente più sofisticato e più facile da utilizzare. Oggigiorno, per la modica (!) cifra di 10 milioni di dollari, si vende anche una sorgente di luce di sincrotrone da tavolo che potreste installare nel soggiorno di casa vostra; vi servirà anche una stanza adiacente che funga da laboratorio, dato che, una volta che la sorgente sia attivata, il soggiorno, le cui pareti andranno schermate da piastre piombate, rimarrà inaccessibile per tutto il tempo dell'esperimento.

Qualunque sia la sorgente di raggi X, la prima operazione da svolgere prima di accenderla è assicurarsi che il cristallo sia centrato, ovvero sia posizionato in maniera tale che i raggi X lo investano completamente. Come anticipato nella Sezione 5.1.1, la centratura è consentita dalla **testina goniometrica**: quest'ultima è costruita in modo tale che, agendo con delle chiavette su alcune sue viti, è possibile alzare o abbassare nonché spostare a destra o a sinistra il porta-campione (e, solidalmente con esso, il cristallo, Figura 5.4). L'operazione di centratura richiede molta pazienza: ruotare le viti di pochi gradi porta a spostamenti considerevoli del cristallo in una data direzione. Per valutare la posizione del cristallo e i movimenti che gli si fanno effettuare durante la centratura, il diffrattometro

⁹I raggi X sono dannosi per gli esseri viventi, perché sono molto penetranti e distruggono le molecole fondamentali alla vita delle cellule - proteine e acidi nucleici: soprattutto questi ultimi, se danneggiati, provocano mutazioni cancerogene.

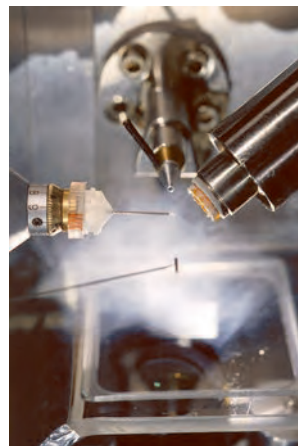
è dotato di un oculare posizionato in modo tale che il centro della lente, normalmente marcato da una croce, corrisponde alla posizione di centratura ottimale.¹⁰

5.1.4 Click! Clack! Whirrrrrr!

A questo punto il cristallo è centrato ed eventualmente crioprotetto (Figura 5.4). Descrivendo l'esperimento di diffrazione in modo molto semplicistico ma poco realistico, a questo stadio al cristallografo basta fornire una sequenza di istruzioni allo strumento mediante il programma che lo gestisce per far aprire la fenditura e far emergere i raggi X che colpiscono il cristallo. Click! Clack! Whirrrrrr! Come spiegato nel Capitolo 3, tutti gli elettroni nel cristallo iniziano a oscillare sotto l'azione del campo elettrico della radiazione X incidente e diventano sorgente di radiazione X diffusa. I raggi X diffusi dagli elettroni si propagano in tutte le direzioni attorno al cristallo, sommandosi e sottraendosi, e generano una **figura di diffrazione**.



(a) Centratura con chiavette



(b) Testina goniometrica

Figura 5.4: a) Apposite chiavi sono utilizzate per centrare il cristallo nel fascio. b) Un cristallo sulla testina goniometrica (a sinistra nella foto), vicino al collimatore di raggi X (al centro, sullo sfondo) e all'ugello del flusso di azoto usato per raffreddare il cristallo (a destra nella foto). Il fermaraggi e il suo supporto sono visibili al centro, più in basso (vicini all'osservatore e dalla parte opposta del collimatore rispetto al cristallo). Immagini prese da <http://www.lightsources.org>

Le cose sono naturalmente un po' più complesse. Al cristallografo non è richiesto soltanto di schiacciare una serie di pulsanti o di fornire, in modo acritico, una sequenza di istruzioni. Ogni esperimento va pianificato a priori, al fine di acquisire tutti i dati di

¹⁰Gli strumenti più moderni sono dotati di una telecamera e la posizione del cristallo rispetto al centro ottico appare sullo schermo del computer che gestisce lo strumento. Le linee di cristallografia presso le sorgenti di luce di sincrotrone hanno programmi che consentono la centratura per mezzo di tre successivi *click* di *mouse* su uno schermo che mostra il cristallo sul porta-campione.

diffrazione necessari per determinare la struttura dello specifico campione in esame. Per esempio, dato che non è possibile acquisire la figura di diffrazione del cristallo nella sua interezza in un sol colpo (bisognerebbe avere un rivelatore sferico attorno al cristallo), essa va misurata per immagini individuali, ciascuna corrispondente a una data orientazione relativa del fascio di raggi X, del cristallo e del rivelatore. Per assicurarsi che tutti i raggi diffratti arrivino prima o dopo al rivelatore di fotoni X, durante l'acquisizione dei dati il cristallo viene fatto ruotare dal goniometro; in presenza di talune geometrie strumentali, anche il rivelatore può ruotare attorno all'**asse del goniometro**.¹¹

I movimenti che il cristallo ed eventualmente il rivelatore effettuano durante l'acquisizione dei dati vengono decisi dal cristallografo prima di avviare l'esperimento, sulla base del **sistema cristallino** a cui il cristallo in esame appartiene (vedi Sezione 2.12). Il numero di misure necessarie dipende dalla simmetria rotazionale: la figura di diffrazione di un cristallo triclino ad esempio va misurata quasi interamente, mentre quella di un cristallo cubico si ripete identica nelle direzioni correlate dalla simmetria, e quindi basta misurarne solamente una porzione.

L'acquisizione delle prime immagini di diffrazione consente al cristallografo di stimare la bontà del cristallo come diffrattore. Anche questo aspetto è rilevante ai fini della progettazione dell'esperimento: più il cristallo è un buon diffrattore, minore sarà il tempo di acquisizione dedicato a ogni immagine di diffrazione.¹²

Ottenuta la presunta cella unitaria sulla base delle prime immagini (vedi Sezione successiva) e stimato il potere di diffrazione del cristallo, il cristallografo stabilirà sia quali movimenti deve compiere il cristallo (ed eventualmente il rivelatore) per misurare i raggi diffratti di cui abbisogna per la risoluzione strutturale, sia il tempo di esposizione del rivelatore per ogni immagine di diffrazione (ovvero per ogni posizione del cristallo). Operativamente, si tratta di impostare il programma che gestisce l'acquisizione dei dati in modo che faccia compiere al goniometro i movimenti del caso e che, tra un movimento e l'altro, tenga la fenditura della sorgente aperta per il periodo di tempo stabilito.

Il rivelatore di fotoni X è collegato con un calcolatore ove un apposito programma registra il numero di fotoni X diffratti in ogni direzione per tutta la durata della misura. Una volta terminato l'esperimento, la sorgente di raggi X viene spenta e il cristallografo analizza al calcolatore la lista dei massimi di diffrazione misurati, attraverso gli stadi che descriviamo nelle Sezioni successive.¹³

5.2 Trattamento dei dati

Ritorniamo per un momento agli stadi iniziali dell'esperimento, e vediamo un po' più in dettaglio quali siano le prime informazioni che si possono derivare grazie alle immagini di diffrazione acquisite inizialmente.

¹¹L'asse del goniometro è l'asse ortogonale al piano del goniometro e passante per il suo centro.

¹²Si pensi, per analogia, alla scelta del tempo di esposizione operata da un fotografo che utilizzi una macchina fotografica con otturatore regolabile manualmente, in dipendenza dalla luce che raggiunge l'obiettivo.

¹³Naturalmente, la risoluzione strutturale a raggi X predata rivelatori e calcolatori: le prime strutture cristalline furono indicizzate stimando "a occhio" le coordinate di ciascun massimo di diffrazione su speciali lastre fotografiche e i calcoli vennero eseguiti a mano o con l'ausilio di regoli e/o tavole.

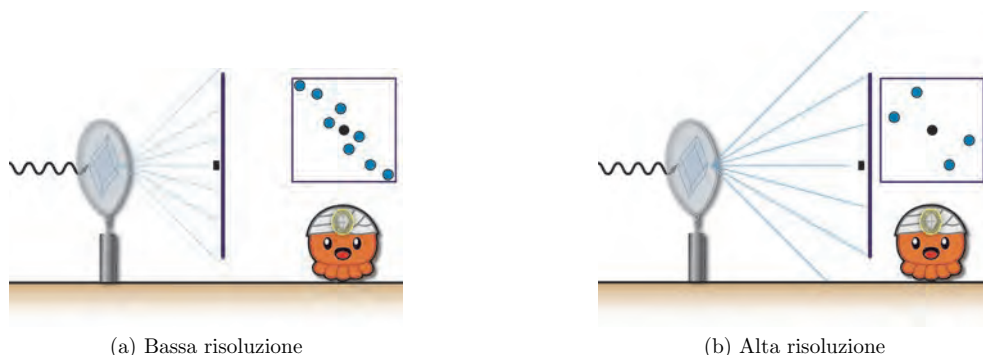


Figura 5.5: a) Quando il rivelatore di raggi X viene spostato lontano dal cristallo si perdono i raggi diffratti ad **alta risoluzione** e l'immagine di diffrazione appare dilatata rispetto a quella misurata con b) il rivelatore posto più vicino al cristallo. Alla figura ha contribuito Daniel Badía Martínez.

5.2.1 Indicizzazione

Prima di intraprendere l'acquisizione dei dati è opportuno che il cristallografo conosca i parametri della cella unitaria (a, b, c, α, β e γ) e la sua orientazione nello spazio, e possa dunque effettuare delle ipotesi sul sistema cristallino. Questo processo si chiama **indicizzazione** perché, una volta che si posseggano i valori di a, b, c, α, β e γ e l'orientazione della cella unitaria, si possono assegnare gli **indici di Miller** a ogni massimo di diffrazione (vedi Sezioni 2.13 e 3.12). L'indicizzazione è un rompicapo puramente geometrico, un po' come ricostruire mentalmente l'oggetto che proietta un'ombra a partire dall'ombra stessa.

Senza voler dettagliare eccessivamente, per effettuare un'indicizzazione, operativamente basta far assumere al cristallo, *cum grano salis*, un numero limitato di orientazioni diverse e misurare i dati di diffrazione in tali orientazioni. Dalla geometria di queste immagini di diffrazione acquisite *ad hoc*, ovvero dalle posizioni dei massimi di diffrazione misurati, senza prestare attenzione alle loro **intensità**, si cerca, con l'ausilio di un programma al calcolatore, di determinare i parametri della cella unitaria e la sua orientazione nello spazio.¹⁴ Allo scopo, oltre alle immagini di diffrazione occorrono i valori della lunghezza d'onda della radiazione X incidente e la distanza tra il cristallo e il rivelatore di fotoni, parametri che influenzano l'aspetto della figura di diffrazione. Ad esempio, nella Figura 5.5 si vede chiaramente che, allontanando il rivelatore dal cristallo, alcuni dei raggi X diffratti ad angolo maggiore ("**ad alta risoluzione**") non vengono misurati. Il cristallografo prudente e saggio, dunque, misurerà inizialmente pochi dati e indicizzerà basandosi su quelli. Solo a quel punto potrà procedere a progettare la raccolta dei dati di diffrazione in maniera ottimale. Si noti che, se si indicizza dopo aver raccolto l'intero insieme di dati, l'indicizzazione risulta più facile. Quando si indicizzi solo successivamente alla raccolta dati però, l'esperimento sarà stato condotto in modo acritico, facendo assumere al cristallo tutte le orientazioni possibili, non già solo quelle indispensabili a ottenere dati sufficienti alla determinazione

¹⁴Volendo approfondire, a questo stadio si utilizza la costruzione di Ewald di cui alla Sezione A.2.2.

strutturale, con un conseguente spreco di tempo-macchina, e un rischio elevato di danno da radiazione.

Una precisazione è a questo punto necessaria: soltanto dopo aver analizzato le intensità dei massimi di diffrazione, al termine dell'esperimento, si può essere ragionevolmente sicuri circa la simmetria del cristallo. Se la cella unitaria restituita dal processo di indicizzazione ha due angoli di 90 gradi, il cristallo è probabilmente monoclinico; se due lati di cella sono di egual lunghezza e l'angolo di cella tra loro è di 90 gradi, il cristallo è probabilmente tetragonale; e così via. Tuttavia, un cristallo che pare monoclinico potrebbe avere angoli vicini ma non esattamente eguali a 90 gradi, ed essere quindi triclinico; quello che pare tetragonale potrebbe avere due lati di cella molto simili ma non esattamente eguali ed essere quindi ortorombico, e così via (Figura 5.6). Infine, se pensiamo alla cella cristallina come a un pacchetto e al suo contenuto come un regalo, solo perché due pacchetti hanno simili forme e dimensioni, non è detto che contengano lo stesso regalo. L'informazione necessaria a sapere se due celle unitarie che paiono approssimativamente equivalenti hanno o non hanno il medesimo contenuto è racchiusa nelle intensità diffratte. Quindi attenzione: soltanto dopo aver analizzato le intensità dei riflessi si può essere ragionevolmente sicuri circa la simmetria.

Acquisiti i dati di diffrazione, il cristallografo non deve più armeggiare con il cristallo e il diffrattometro, ma sedersi a una scrivania e usare un calcolatore per risalire alla struttura a partire dai dati acquisiti. Se l'indicizzazione è già stata effettuata, il processo di trattamento dei dati avviene in due fasi distinte: integrazione e scalatura.

5.2.2 Integrazione

È arrivato il momento di contare quanti fotoni X diffratti siano stati misurati dal rivelatore in corrispondenza di ciascun massimo di diffrazione. Il processo che porta dai valori registrati dal rivelatore per ogni massimo di diffrazione al valore totale di fotoni diffratti per una data terna di indici di Miller hkl si chiama **integrazione** e si effettua mediante un calcolatore impiegando programmi opportuni.¹⁵

In teoria, ogni raggio diffratto sarebbe assimilabile a una linea che si propaga formando uno specifico angolo di diffrazione $2\theta_{hkl}$ con la direzione del raggio primario. In condizioni ideali (raggio primario infinitamente sottile, cristallo puntiforme e perfetto) questo raggio raggiungerebbe un singolo *pixel* di un rivelatore bidimensionale: per conoscere l'intensità del raggio diffratto basterebbe quindi associare il numero di fotoni X diffratti che arrivano presso quel *pixel* al raggio stesso, ovvero a quell'angolo di diffrazione $2\theta_{hkl}$ individuato da una specifica terna di indici di Miller.

In pratica, invece, il raggio primario ha una certa sezione, il cristallo ha anch'esso dimensioni finite e non è un blocco perfetto, e, di conseguenza, i raggi diffratti non sono linee, ma sono più simili a coni, ovvero arrivano sul rivelatore coprendo un intervallo di valori angolari centrato attorno all'angolo di diffrazione 2θ . Di conseguenza, ogni massimo si estende su un'area del rivelatore più larga di un punto e interessa più *pixels* (si veda, come esempio, la Figura 5.7).

La stima dell'intensità di un raggio diffratto è dunque più complessa rispetto al caso ideale. Nello specifico, si voglia stimare l'intensità di un massimo di diffrazione di indici di

¹⁵ Ancora una volta, le prime strutture cristalline furono determinate stimando con densitometria ottica l'intensità di ciascun massimo di diffrazione su ciascuna lastra impressionata dai raggi X.

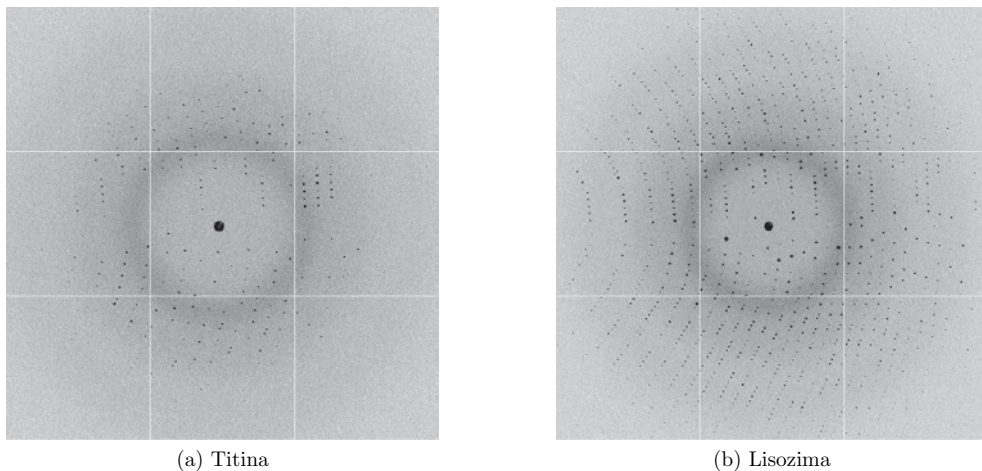


Figura 5.6: a) Immagine di diffrazione calcolata dalla struttura del dominio dell'immunoglobulina I1 della proteina umana titina [50], codice *Protein Data Bank* 1g1c. b) Immagine di diffrazione calcolata dalla struttura del lisozima dell'albume d'uovo di gallina [51], codice *Protein Data Bank* 1h87; il cristallo è orientato come quello in a). Poiché le celle unitarie hanno parametri casualmente molto simili, ma i contenuti differiscono, la geometria dei massimi di diffrazione è la medesima ma i valori delle intensità differiscono. Entrambe le immagini sono state calcolate da James Holton, Università della California, San Francisco, e Laboratorio Lawrence Berkeley (ALS), Stati Uniti [52].

Miller hkl associato all'angolo di diffrazione $2\theta_{hkl}$ che appaia in una immagine di diffrazione i : una volta deciso quali siano gli N_j *pixels* che appartengono a quel massimo di diffrazione, escludendo i *pixels* adiacenti che invece contengono solo il rumore di fondo $I_{\text{rumore},hkl}^i$, si sommano tutti fotoni registrati negli N_j *pixels* dell'immagine i attorno all'angolo di diffrazione $2\theta_{hkl}$, sottraendo il rumore di fondo:

$$I_{hkl}^i = \sum_{j \in \text{massimo}_{hkl}}^{N_j} (I_{j,hkl}^i - I_{\text{rumore},hkl}^i) \quad (5.1)$$

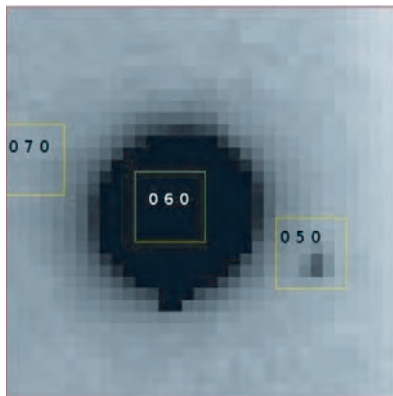
Si ottengono, in tal modo, le stime dell'**intensità integrata** I_{hkl}^i e dell'errore standard ad essa associato $\sigma(I_{hkl}^i)$ per quel riflesso hkl sull'immagine i .

5.2.3 Scalatura

A questo punto l'elaborazione dei dati è quasi finita: non resta che effettuare la scalatura, che a sua volta comprende tre stadi:

1. **Scalatura delle immagini:** poiché un esperimento di diffrazione può durare da pochi minuti a vari giorni, ma non è mai istantaneo, ogni variazione dell'intensità del raggio primario durante l'esperimento va tenuta in debita considerazione, altrimenti

Figura 5.7: Alcuni massimi diffratti da un cristallo del Fattore I del complemento del sangue umano. I massimi di diffrazione sono evidenziati da quadrati gialli che contengono gli indici hkl corrispondenti. Il riflesso 050 è molto più debole di 060, ma certamente non nullo. Il riflesso 070, invece, è così debole da apparire assente. Immagine riprodotta da [53] nel rispetto della Licenza Creative Commons.



i massimi di diffrazione raccolti a tempi diversi non saranno sulla stessa scala.¹⁶ Durante la scalatura delle immagini, tutte le intensità integrate che appartengono a una data immagine di diffrazione sono modificate da un fattore moltiplicativo che le riporta sulla stessa scala delle misure effettuate all’inizio dell’esperimento.

2. **Somma delle intensità parziali:** quando tutte le immagini sono state scalate, per ogni massimo di diffrazione si controlla se sia stato misurato interamente in una sola immagine (“**riflesso intero**”) o se la sua intensità sia distribuita su un gruppo di immagini consecutive (“**riflesso parziale**”). Nel secondo caso, si sommano le intensità parziali a dare un valore totale dell’intensità per quel massimo di diffrazione.
3. **Media sugli equivalenti per simmetria:** come ultimo stadio del trattamento dei dati, si calcola una intensità media per tutti i riflessi che debbono in teoria avere la medesima intensità perchè i loro indici di Miller sono correlati per simmetria.

Una volta che il trattamento dei dati sia concluso, il cristallografo ha, per ciascun riflesso nella lista: gli indici h, k, l , le corrispondenti intensità integrate medie, I_{hkl} , e gli errori stimati per le stesse, $\sigma(I_{hkl})$. Per ogni riflesso in questa lista ora è possibile calcolare il valore osservato dell’**ampiezza del Fattore di struttura**:

$$F_{hkl} \propto \sqrt{I_{hkl}} \quad (5.2)$$

e l’errore ad esso associato $\sigma(F_{hkl})$.

La lista delle misure può contare da poche dozzine di ampiezze Fattori di struttura per cristalli di alta simmetria con una cella unitaria piccola (per esempio silicio o berillio cristallino), sino a milioni di ampiezze di Fattori di struttura, per cristalli meno simmetrici con celle unitarie di dimensioni elevate (*e.g.* cristalli di un ribosoma, o di un virus).

5.2.4 Sintesi di Fourier della densità elettronica

Abbiamo visto nella Sezione 3.14 che il cristallografo “dipingere” usando onde con l’ausilio di un calcolatore: aggiungendo e sottraendo elettroni in ogni punto dello spazio, le onde

¹⁶A meno di usare radiazione policromatica, che consente di misurare interi insiemi di dati in pochi secondi. Si parla, in proposito, di “**diffrazione di Laue**”.

combinare forniscono l'immagine completa della densità elettronica $\rho(xyz)$ calcolata in ogni punto xyz e visualizzata come una mappa. Si ricordi l'Equazione 3.4:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{i\phi_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5.3)$$

dove il Fattore di struttura $F_{hkl} e^{i\phi_{hkl}}$ che compare nella sommatoria corrisponde al massimo di diffrazione di indici di Miller hkl . Componenti fondamentali di ogni onda che appare nella somma dell'equazione 5.3 sono (vedi Figura 3.4):

1. La **direzione** dell'onda e la sua **frequenza**,¹⁷ che dipendono dagli **indici di Miller** hkl .
2. L'**ampiezza** dell'onda, che dipende dal valore misurato dell'ampiezza del Fattore di struttura, F_{hkl} : più intenso è il massimo di diffrazione corrispondente agli indici hkl , maggiore è l'ampiezza F_{hkl} corrispondente e più alti i picchi dell'onda e profondi i suoi avvallamenti.
3. La **fase** dell'onda, ϕ_{hkl} , che determina come traslare l'onda avanti o indietro, lungo la direzione definita da (h, k, l) , rispetto all'origine della cella unitaria del cristallo. Le fasi, che contengono maggiore informazione rispetto alle ampiezze (si veda in proposito la Sezione 5.3.5), sono necessarie per la costruzione della mappa di densità elettronica. Purtroppo, non vengono misurate durante l'acquisizione dei dati di diffrazione e vanno calcolate a posteriori con uno dei metodi descritti nel seguito, per poter ricostruire l'informazione andata persa durante l'esperimento.

Se l'esperimento di diffrazione di raggi X, il trattamento dei dati acquisiti e il calcolo delle fasi sono condotti in maniera appropriata, la mappa della densità elettronica presenterà dei massimi in corrispondenza delle posizioni degli atomi e il cristallografo potrà costruire un modello della struttura molecolare e cristallina, come spiegato nella Sezione 5.4. Se, al contrario, la lista dei massimi di diffrazione misurati non è completa e/o le misure dei Fattori di struttura F_{hkl} soffrono di errori sistematici o casuali e/o, soprattutto, il calcolo delle fasi non è accurato, la mappa di densità elettronica sarà difficile o impossibile da interpretare: bisognerà farsi coraggio, ripercorrere i propri passi e migliorare gli esperimenti e/o l'analisi dei dati e/o il calcolo delle fasi.

5.2.5 Primi indizi strutturali: la funzione di Patterson

Una volta ottenuti i valori sperimentali delle ampiezze dei Fattori di struttura, il cristallografo può iniziare ad accumulare indizi e informazione circa la struttura cristallina ancor prima di averla risolta. Questo grazie a una funzione chiamata **Funzione di Patterson**, dal nome del cristallografo Arthur Lindo Patterson che per primo la derivò nel 1934 al M.I.T.

La funzione di Patterson è una funzione di *differenze tra coordinate atomiche* . Prima di descriverla in dettaglio e per capire alcune delle proprietà che si possono dedurre dopo averla calcolata e analizzata, introduciamo un po' di notazione preliminare. Consideriamo due atomi nel cristallo, situati nei punti $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$, di coordinate $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ e $\mathbf{r}_2 =$

¹⁷Ovvero la distanza tra due picchi o due avvallamenti successivi dell'onda.

(x_2, y_2, z_2) , rispettivamente. Scriviamo ora le coordinate del generico vettore che li unisce: $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = (x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1)$. Per brevità, poniamo $u = x_2 - x_1$, $v = y_2 - y_1$ e $w = z_2 - z_1$ e riscriviamo il generico vettore interatomico nel cristallo $\Delta \mathbf{r} = (u, v, w)$. La Funzione di Patterson del cristallo è pari a:

$$P(u, v, w) \propto \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 e^{-2\pi i(h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w)} \quad (5.4)$$

Come evidente dall'Equazione 5.4, la funzione di Patterson dipende dai quadrati delle ampiezze dei Fattori di struttura, F_{hkl}^2 , *ma non dalle fasi*. Pertanto, può essere calcolata a partire dai soli dati sperimentali.¹⁸ Come la densità elettronica, $\rho(x, y, z)$, anche la funzione di Patterson $P(u, v, w)$ può essere visualizzata come una mappa tridimensionale nello spazio dei vettori interatomici del cristallo (u, v, w) . La mappa così ottenuta è definita **Mappa di Patterson**. Come può essere utilizzata tale mappa? Un picco individuato nella mappa in posizione (U, V, W) ci fornisce due informazioni:

1. Nella struttura esistono due atomi a una distanza (intra- o intermolecolare) pari alla distanza del punto (U, V, W) dall'origine $(0, 0, 0)$.
2. Il segmento che congiunge i due atomi è orientato, nella cella unitaria, come il segmento che congiunge l'origine della mappa e il punto (U, V, W) .

In altre parole il vettore (U, V, W) è un **vettore interatomico** nel cristallo. La mappa di Patterson è dunque piatta tranne per i picchi che rappresentano la lunghezza e l'orientazione di ogni distanza tra due atomi nella struttura. Il problema dell'interpretazione delle mappe di Patterson risiede nel fatto che, con una molecola di N atomi nell'unità asimmetrica, anche solo considerando le distanze intramolecolari, si hanno $(N^2 - N)/2$ picchi intramolecolari indipendenti: per una molecola di soli 10 atomi, i picchi intramolecolari indipendenti sono già 45!

Tuttavia, non tutto è perduto: lo studio di una Mappa di Patterson a partire dalle ampiezze misurate dei Fattori di struttura, grazie all'analisi congiunta delle simmetrie visibili in essa e degli elementi di simmetria del cristallo, informa su alcune proprietà del cristallo che sono di preziosa utilità durante gli stadi iniziali della determinazione strutturale, per esempio:

1. Quali siano le direzioni degli assi di rotazione che correlano molecole cristallograficamente identiche nella cella unitaria del cristallo.
2. Se nell'unità asimmetrica esistano molecole simili ma non cristallograficamente identiche, e se siano orientate nello stesso modo.
3. Qualora queste molecole siano orientate diversamente, quali siano le rotazioni che sovrappongono le une sulle altre.
4. Infine, per cristalli con un numero relativamente piccolo di atomi nell'unità asimmetrica e che contengano però alcuni atomi di numero atomico elevato, l'analisi della mappa di Patterson calcolata dalle ampiezze sperimentali consente di localizzare le posizioni di tali atomi (vedi Sezione 5.3.2.1).

¹⁸Naturalmente la mappa di Patterson si può sempre calcolare, per una molecola isolata o per un cristallo intero, a partire dalla conoscenza delle posizioni dei suoi atomi.

Appreso il possibile dal calcolo della Mappa di Patterson, il cristallografo può procedere allo stadio successivo della risoluzione strutturale: la ricerca delle **fasi** dei Fattori di struttura.

5.3 Come trovare le fasi

Il **problema della fase**, ovvero la necessità di calcolare a posteriori le fasi dei Fattori di struttura, va risolto per ogni determinazione strutturale basata sulla diffrazione dei raggi X e può richiedere da pochi minuti a vari mesi. Come negli scacchi (in cui si adottano strategie diverse in apertura, nel mezzo, e in chiusura di partita) e nel golf (in cui si usano mazze differenti a seconda della distanza della pallina dalla buca), anche la risoluzione del problema della fase avviene per stadi e differenti strategie vengono adottate a seconda del grado di informazione sulle fasi accumulato fino a quel punto [54]. Per questo motivo, spesso solo una combinazione di metodi riesce a dare fasi sufficientemente accurate e precise da garantire il successo del processo di risoluzione strutturale.

I principali metodi per trovare le fasi dei Fattori di struttura sono quattro. Li esaminiamo brevemente nelle prossime Sezioni.

5.3.1 I metodi diretti

I **metodi diretti** sono utilizzabili soltanto quando la risoluzione dei dati di diffrazione sia atomica o sub-atomica (dell'ordine di 0,9-1,0 Å o migliore) e quando il numero di atomi diversi dall'idrogeno nell'unità asimmetrica sia inferiore alle 200-300 unità. Il problema della fase è matematicamente indeterminato e risulta anche più difficile da risolvere perché il numero delle fasi ϕ_{hkl} da determinare è pari al numero di osservazioni a disposizione, le ampiezze dei Fattori di struttura, F_{hkl} . Come in ogni campo della scienza, aiuterebbe avere un rapporto $\frac{\text{osservazioni}}{\text{parametri}}$ molto superiore a uno, ma la natura stessa del problema non lo consente: per ogni Fattore di struttura di cui si sia misurata l'ampiezza dobbiamo calcolare una fase.

Fortunatamente, le relazioni tra le fasi da determinare non sono casuali: le fasi di specifici Fattori di struttura i cui indici di Miller abbiano, tra loro, certe relazioni aritmetiche, sono legate da formule probabilistiche che a loro volta dipendono dalle ampiezze dei medesimi Fattori di struttura. I metodi diretti sfruttano proprio tali formule e tentano di derivare le fasi *direttamente* dalle ampiezze osservate- da cui il nome di metodi *diretti* appunto.

Il lavoro sul problema della fase mediante metodi algebrici iniziò negli anni '20 e proseguì nel 1948, quando David Harker e John Simon Kasper dimostrarono che, grazie alla presenza degli elementi di simmetria, esistono precise relazioni tra le ampiezze di alcune coppie di Fattori di struttura. Queste relazioni si dimostrarono molto utili e portarono alla determinazione della struttura del decaborano, $B_{10}H_{14}$ [55]. Dopo questo primo passo, i metodi diretti vennero sviluppati principalmente nel corso degli anni '50. Nel 1952, in maniera indipendente, gli studiosi David Sayre, William Cochran e Fredrik William Houl-der Zachariasen dimostrarono che esiste un'altra relazione fondamentale tra i Fattori di struttura se si può ammettere che:

1. La struttura cristallina è composta di atomi discreti, ovvero la mappa della densità elettronica è caratterizzata da picchi ben definiti e separati (si parla di **principio di atomicità**).
2. La mappa della densità elettronica è ovunque positiva (si parla di **principio di positività**).

Quanto proposto da Sayre, Cochran e Zachariasen venne sviluppato a dare i metodi diretti da numerosi studiosi, tra i quali spiccano soprattutto Jerome Karle e Herbert Aaron Hauptman [56]. Nel 1964, Isabella Helen Karle e J. Karle risolsero con i metodi diretti la prima struttura cristallina priva di centro di inversione, una condizione notevolmente difficile da trattare. Gli studi compiuti in merito da Karle e Hauptman valsero loro il Premio Nobel per la Chimica nel 1985 [57]. L'anno precedente al conferimento del Premio Nobel, Gérard Bricogne dimostrò che la formula centrale su cui si basano i metodi diretti si può derivare in maniera del tutto generale effettuando tre assunzioni, abbastanza ben verificate per i cristalli di piccole molecole, ma non per i cristalli di proteine:

1. Il cristallo è fatto di un solo tipo di atomo, ovvero un'unica distribuzione descrive la densità atomica nel cristallo.
2. Questa distribuzione è uniforme in tutto il cristallo (ovvero non ci sono cavità vuote).
3. La distribuzione degli atomi si può trattare come una distribuzione statistica di una variabile casuale.

e applicando il principio di Massima Entropia al problema [58]. In altre parole, il nocciolo dell'apparato probabilistico-teorico dei metodi diretti sviluppato nel corso di vent'anni in modo incrementale (e fitto di formule spesso esoteriche e apparentemente disparate) si può derivare matematicamente in poche pagine a partire dalle assunzioni sopraelencate e da un unico principio.

5.3.2 La sostituzione isomorfa

Come trovare le fasi quando il cristallo non diffrange a risoluzione subatomica, o l'unità asimmetrica contiene più di qualche centinaio di atomi, e non è quindi possibile usare i metodi diretti? Un metodo assai popolare è quello della **sostituzione isomorfa**.

5.3.2.1 Le origini del metodo di sostituzione isomorfa

Il metodo della sostituzione isomorfa ha le sue origini nel lavoro svolto negli anni '40 da John M. Robertson, a Glasgow, per risolvere strutture di piccole molecole, come la ftalocianina [59]. Quelle strutture contenevano almeno un atomo di numero atomico molto superiore a quello medio degli altri atomi nel cristallo. Tipicamente, ancor oggi si impiegano mercurio, platino, terre rare, uranio (...) e si parla, in proposito, di "**atomo pesante**". Nel periodo 1940-1960, la presenza di atomi pesanti nei cristalli, localizzati mediante l'interpretazione di una mappa di Patterson, divenne l'approccio più potente per l'analisi delle immagini di diffrazione di raggi X da cristalli contenenti pochi atomi nell'unità asimmetrica. Questo perché la presenza di qualche atomo pesante rende possibile l'interpretazione di alcuni

picchi nella mappa di Patterson in termini delle loro posizioni atomiche e, a partire dalle posizioni di questi atomi, si possono localizzare tutti gli altri. Come?

L'altezza di un picco nella mappa di Patterson dipende dal prodotto dei numeri atomici posseduto dai due atomi che originano quel picco. Per tale ragione, i picchi relativi ai vettori tra atomi pesanti sveltano nella mappa e, unitamente alla conoscenza della simmetria del cristallo, permettono di trovare le loro posizioni. Si può poi dimostrare che, in presenza di un atomo pesante, le fasi dei Fattori di struttura sono prossime a quelle degli ipotetici Fattori di struttura per un cristallo contenente solo gli atomi pesanti. Pertanto, trovata la posizione dell'atomo pesante, è possibile calcolare le fasi dei suoi contributi ai Fattori di struttura e usarle assieme alle ampiezze osservate dei Fattori di struttura per derivare una mappa di densità elettronica preliminare, da cui costruire un modello strutturale iniziale.

5.3.2.2 La sostituzione isomorfa e le prime strutture di macromolecole

Max Perutz e John Cowdery Kendrew negli anni '50 a Cambridge, estesero per primi il metodo di sostituzione isomorfa alla determinazione delle strutture di macromolecole (nello specifico di emoglobina e mioglobina; si veda, in proposito, anche la Sezione 6.1.1).

Per ottenere le fasi per sostituzione isomorfa, vengono misurati i dati di diffrazione da (almeno) due cristalli:

1. Quello la cui struttura interessa risolvere (il cosiddetto “**cristallo nativo**”).
2. Quello derivato dal precedente (definito “**cristallo derivato**”) per introduzione di almeno un atomo pesante.

Perché il metodo funzioni, il cristallo nativo e quello derivato debbono mantenere identiche simmetria cristallografica, cella unitaria e struttura molecolare e cristallina (a parte, naturalmente, l'aggiunta dell'atomo pesante nel cristallo derivato), condizione che va sotto il nome di **isomorfismo**.

Il metodo consente il calcolo della fase di ciascun Fattore di struttura del cristallo nativo a partire dalle misure delle ampiezze dei Fattori di struttura di cristallo nativo e derivato. Poiché i due cristalli sono isomorfi, tali ampiezze differiscono solo a causa della diffusione dell'atomo pesante nel cristallo derivato. Le differenze nei valori delle ampiezze native e derivate (dette **differenze isomorfe**) consentono di localizzare l'atomo pesante che le ha originate: questo attraverso il calcolo e l'interpretazione di una funzione di **Patterson di Differenza Isomorfa**, calcolata in maniera equivalente alla Patterson nativa (vedi Equazione 5.4), ma in cui al posto delle ampiezze dei Fattori di struttura si usano le differenze isomorfe. Poiché la funzione di Patterson di Differenza Isomorfa ha massimi in corrispondenza di tutti e soli i vettori tra gli atomi pesanti, una volta localizzati gli atomi pesanti nel cristallo derivato, è possibile calcolare i valori dei contributi di tali atomi alle ampiezze e alle fasi di tutti i Fattori di struttura. A questo punto è possibile derivare geometricamente le fasi dei Fattore di struttura del cristallo nativo.

5.3.3 La diffrazione anomala

La **diffrazione anomala** richiede di raccogliere dati di diffrazione usando una lunghezza d'onda tale da provocare **diffusione anomala** da parte di alcuni atomi nel cristallo.¹⁹ In

¹⁹Si definisce diffusione anomala quella dovuta ad atomi che assorbano in modo non trascurabile la radiazione incidente. L'assorbimento di energia da parte di un atomo dipende dalla sua struttura elet-

assenza di diffusione anomala, le ampiezze dei Fattori di struttura F_{hkl} e F_{-h-k-l} , detti **coppia di Bijvoet**, sono uguali entro l'errore sperimentale (è quanto enunciato dalla cosiddetta **Legge di Friedel**). Quando si abbia diffusione anomala, i Fattori di struttura delle coppie di Bijvoet non hanno più la stessa ampiezza. Le differenze tra le ampiezze di questi Fattori di struttura (**Differenze anomale**) si possono utilizzare in maniera analoga a quanto fattibile con le differenze isomorfe: dapprima per localizzare gli atomi responsabili della diffusione anomala, tramite calcolo e interpretazione di una mappa **Patterson di Differenza Anomala**, e poi per trovare le fasi del cristallo nativo.

5.3.4 La sostituzione molecolare

La **sostituzione molecolare** è utile per la determinazione di strutture di composti molecolari e ha particolare rilevanza in cristallografia di macromolecole. Richiede l'esistenza di un modello molecolare *noto* la cui struttura sia simile a quella che si sta tentando di determinare. Dopo aver calcolato le mappe di Patterson del modello noto e del cristallo incognito, mediante un programma al calcolatore è possibile dapprima ruotare e poi traslare la prima mappa in modo da farla coincidere il più possibile con la seconda. Così facendo, si tenta di posizionare il modello noto nella cella unitaria del cristallo oggetto di studio, in modo tale che la mappa di Patterson calcolata e quella osservata per il cristallo in esame siano in accordo. Se il modello è sufficientemente simile alla struttura nel cristallo incognito e se il suo posizionamento è corretto, è possibile ottenere fasi approssimate iniziali che, in combinazione con le ampiezze osservate dei Fattori di struttura, consentono l'elaborazione di una mappa di densità elettronica preliminare.

5.3.5 Le fasi importano più delle ampiezze

Derivate le fasi di un sottoinsieme iniziale di Fattori di struttura, è possibile utilizzarle assieme alle loro ampiezze osservate per calcolare una mappa di densità elettronica preliminare, con cui iniziare a costruire un modello strutturale usando l'Equazione 5.3.

Kevin Cowtan, nel suo Libro Illustrato delle Trasformate di Fourier:

<http://www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/fourier/fourier.html>

effettuò l'analisi di Fourier delle immagini di un gatto e di una papera, calcolando ampiezze e fasi delle loro componenti di Fourier. Effettuando poi due sintesi di Fourier con quelle ampiezze e fasi, ricostruì le immagini di entrambi gli animali. Come esperimento, ricostruì l'immagine del gatto usando le sue ampiezze ma le fasi della papera, e l'immagine della papera con le sue ampiezze ma con le fasi del gatto: osservando i risultati che ottenne, è facile convincersi che sono le fasi a determinare la maggior parte dei dettagli nella ricostruzione.

Abbiamo ripetuto anche noi l'esperimento di Cowtan, utilizzando le immagini di una piovra e di un panda. Nella Figura 5.8 vediamo i due animali, le loro immagini ricostruite utilizzando ampiezze e fasi dello stesso animale, nonché le loro immagini ricostruite combinando la ampiezze dell'uno con le fasi dell'altro. Come è evidente, usando le ampiezze della piovra ma le fasi del panda, la ricostruzione produce un'immagine che ricorda il panda.

tronica: atomi come carbonio, idrogeno, azoto e ossigeno non danno diffusione anomala apprezzabile alle lunghezze d'onda tipicamente utilizzate in laboratorio per la cristallografia a raggi X. Per poter osservare diffrazione anomala, la radiazione incidente deve avere lunghezza d'onda tale da essere assorbita in maniera apprezzabile da almeno un tipo di atomo nel cristallo.

Un risultato equivalente si trova quando si combinino le fasi della piovra con le ampiezze della panda: l'immagine rimanda alla piovra.

Questo esempio è particolarmente rilevante per capire il motivo per cui è necessaria molta cura nella determinazione delle fasi, qualunque sia il metodo scelto per farlo: farsi calcolare erroneamente viziano inevitabilmente l'immagine della densità elettronica in maniera molto più drammatica rispetto ad ampiezze misurate in maniera inadeguata. È possibile allora comprendere i problemi affrontati utilizzando il metodo della sostituzione molecolare (vedi Sezione 5.3.4): in quel metodo, le fasi sono ottenute a partire da un modello strutturale costruito mediante una molecola simile ma non identica a quella che forma il cristallo in esame. Le densità elettroniche iniziali, calcolate con le ampiezze sperimentali e le fasi derivate da questo modello strutturale, paiono sempre molto simili al modello, e rallentano l'interpretazione delle mappe e la costruzione di una struttura attendibile per la specie di interesse. Questo problema è noto come problema delle **fasi pregiudiziali**.

5.4 Unire i puntini, completare il puzzle

Una volta ottenute le fasi (per quanto iniziali o a bassa risoluzione) con uno dei metodi descritti nella Sezione 5.3, e utilizzando le ampiezze osservate dei Fattori di struttura, il cristallografo può calcolare, mediante l'Equazione 5.3, una mappa di densità elettronica, che mostrerà massimi in corrispondenza dei nuclei.²⁰ Mediante la mappa è possibile iniziare a localizzare i nuclei, ragionevolmente legati gli uni agli altri in maniera chimicamente sensata: le coordinate medie del nucleo rappresentano la posizione media dell'atomo. Poi gli atomi si connettono come si fa nel gioco della Settimana Enigmistica "Unire i puntini", *salvo che non ci sono numeri ad aiutare il cristallografo*, rendendo la ricostruzione molto più complessa. Nella figura 5.9 si illustra una mappa di densità elettronica e un modello molecolare costruito per spiegarla in termini di atomi (sferette) e legami (bastoncini).

Si incomincia in tal modo a **determinare la struttura cristallina**. Programmi dedicati di grafica molecolare consentono di visualizzare, traslare e ruotare le mappe di densità elettronica e i modelli strutturali in costruzione, e di aggiungere atomi al modello agendo attraverso un'interfaccia grafica. La risoluzione strutturale è un processo di tipo "prova e sbaglia" e non è sempre immediato assegnare a un picco di densità elettronica il tipo di atomo corretto. Di solito, per esempio, si conoscono la formula chimica e/o la **topologia molecolare** del composto nel cristallo, e questo aiuta a decidere quale atomo debba essere legato a quale.²¹ Gli atomi sono posizionati nella mappa in maniera chimicamente sensata e un modello che abbia un atomo in ciascun massimo della mappa, che abbia una geometria plausibile²² e costituisca una valida conformazione della molecola, viene ritenuto un buon punto di partenza per l'interpretazione.

Poiché, come visto, le fasi importano più delle ampiezze, appare chiaro che, se le fasi iniziali sono scorrette, la mappa di densità elettronica avrà dettagli falsi e il modello iniziale che si costruisce sarà errato. I modelli iniziali spesso constano soltanto di un insieme *parziale* degli atomi dell'unità asimmetrica. Fortunatamente, questo insieme preliminare

²⁰Eccettuati gli atomi di idrogeno, il cui elettrone è nel legame e non localizzato sul nucleo.

²¹Un supporto notevole, in questo frangente, sono informazioni complementari derivanti da analisi elementare, spettroscopia nella regione dell'infrarosso o risonanza magnetica nucleare, che consentono di risalire a una formula chimica minima plausibile.

²²Ovvero lunghezze e angoli di legame vicini alla geometria ideale o teorica.

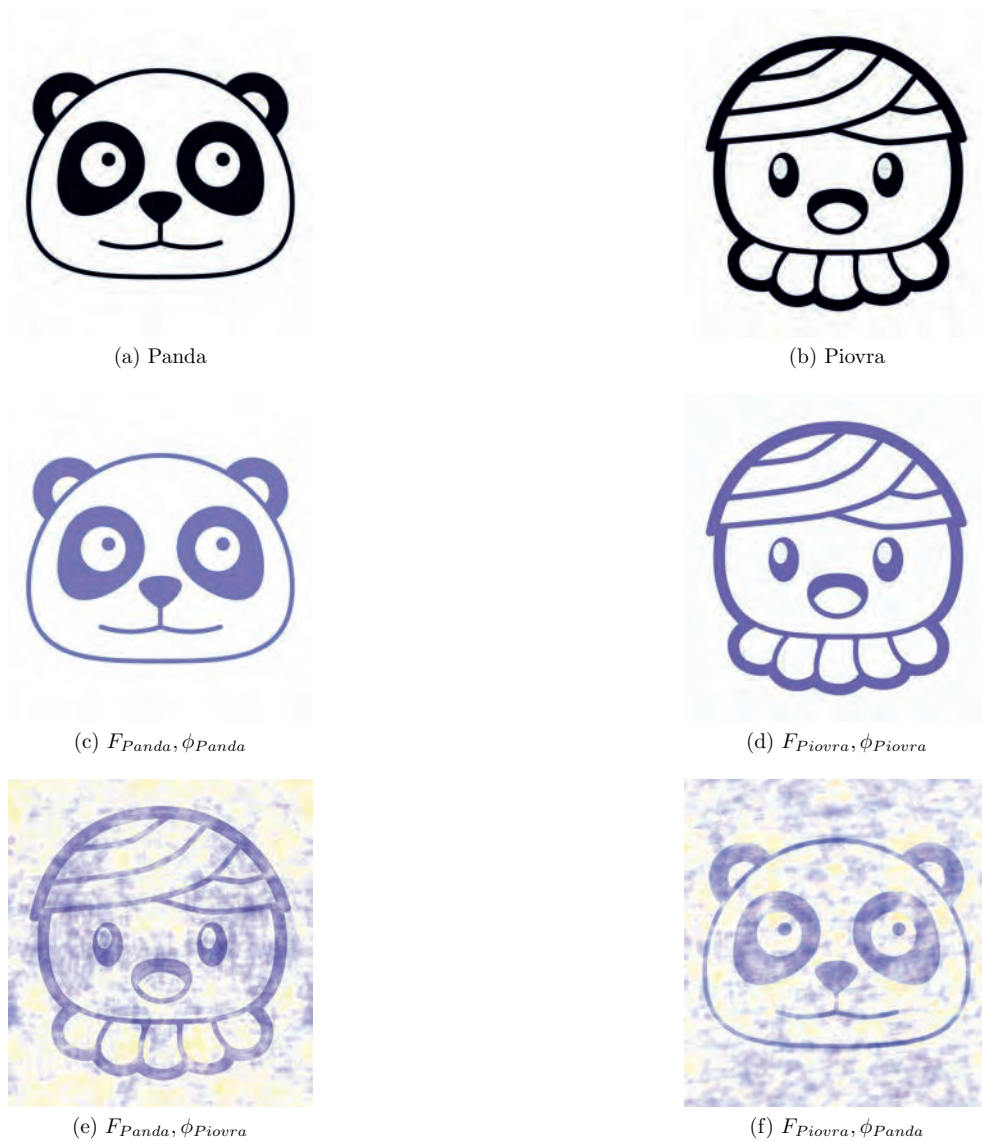


Figura 5.8: Importanza relativa di fasi e ampiezze. a) Il panda. b) La piovra. c) Ricostruzione dell'immagine del panda ottenuta combinando le sue ampiezze e le sue fasi. d) Ricostruzione dell'immagine della piovra ottenuta combinando le sue ampiezze e le sue fasi. e) Immagine ricostruita usando le fasi della piovra e le ampiezze del panda: la figura richiama chiaramente quella della piovra. f) Immagine ricostruita usando le fasi del panda e le ampiezze della piovra: la figura rimanda senza dubbio a quella del panda. Figure del panda e della piovra per gentile concessione di Daniel Badía Martínez. Le loro trasformate sono state ottenute usando i programmi in Python gentilmente forniti da Kevin Cowtan, Dipartimento di Chimica, Università di York, Inghilterra, Regno Unito.

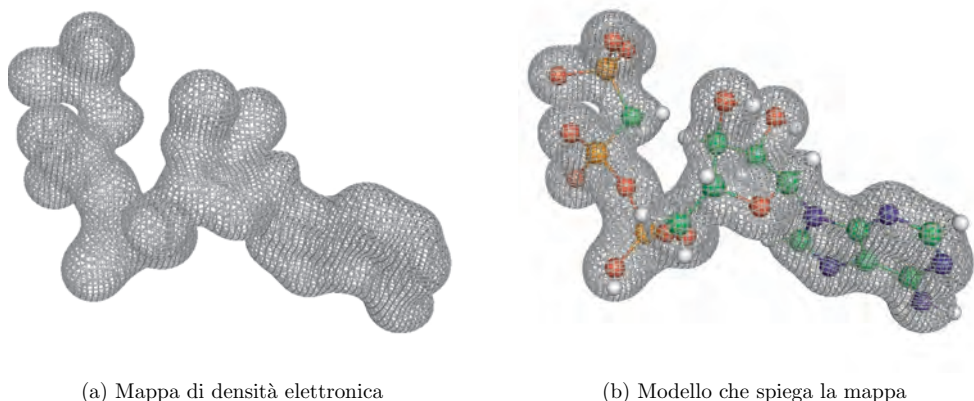


Figura 5.9: Densità elettronica e costruzione di un modello molecolare. a) Mappa di densità elettronica di risoluzione 0,5 Å, rappresentata come una isosuperficie, per una molecola di un analogo non idrolizzabile di ATP. b) Il modello della molecola costruito nella mappa. Ogni tipo di atomo è colorato diversamente: Verde: carbonio. Rosso: ossigeno. Blu: azoto. Arancione: fosforo. Bianco: idrogeno.

di atomi solitamente contiene sufficiente informazione da consentire al cristallografo di localizzare gli atomi rimanenti. Come? Da un modello incompleto è possibile calcolare un insieme di ampiezze di fattori di struttura e di fasi ϕ_{hkl}^{calc} . Da questi, utilizzando le differenze tra i Fattori di struttura osservati e quelli calcolati ($F_{hkl}^{\text{oss}} - F_{hkl}^{\text{calc}}$) è possibile calcolare una mappa particolare di densità elettronica:

$$\Delta\rho(xyz) \propto \sum_{hkl} [F_{hkl}^{\text{oss}} - F_{hkl}^{\text{calc}}] e^{i\phi_{hkl}^{\text{calc}}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5.5)$$

la cosiddetta **mappa di densità differenza**.²³

In questa mappa:

1. Si hanno picchi dove il modello già costruito non fornisce sufficiente densità elettronica, ovvero dove il modello è carente di atomi oppure ove sia stato localizzato un atomo con numero atomico inferiore a quello corretto.
2. Si hanno buche ove il modello fornisce un eccesso di densità elettronica, ovvero ove sia stato erroneamente localizzato un atomo, oppure ove il numero atomico assegnato a un dato atomo sia superiore a quello corretto.

Dopo aver implementato il modello iniziale introducendo e/o rimuovendo atomi e/o modificando i tipi atomici, il ciclo si ripete: si costruisce una nuova mappa di densità differenza e si cerca di completare progressivamente il modello. Questo processo viene

²³Anche le mappe di densità differenza, come quelle di densità elettronica ordinaria, vengono calcolate da programmi dedicati. Naturalmente se si posseggono fasi sperimentali, per esempio da sostituzione isomorfa o diffrazione anomala, queste si combinano a quelle ottenibili dal modello.

ripetuto sino a quando tutti gli atomi (diversi dall'atomo di idrogeno) vengono localizzati.²⁴ Giunti a questo punto, ci si potrebbe domandare: "Quanto deve essere elevata la qualità del modello strutturale iniziale per poterlo completare?" Non è possibile rispondere a questa domanda in modo univoco. Va tuttavia tenuto presente che, se le fasi iniziali sono scorrette, nella mappa appaiono picchi e buche falsi accanto a quelli veri e discriminare tra le due classi è alquanto difficile. Il cristallografo deve avere un po' di esperienza e procedere con cautela. Inoltre, come si è detto, giova essere in possesso di informazione (chimica) complementare.

5.5 Il modello del cristallo

In scienza ogni modello dipende da parametri e la cristallografia non fa eccezione. I parametri ottimizzabili per ciascun atomo del cristallo sono:

1. Le tre **coordinate atomiche** x, y, z . Gli atomi, anche nei cristalli, si muovono assai velocemente e durante un esperimento di diffrazione oscillano attorno a un punto che descrive la loro posizione in media.
2. I **fattori di moto termico**, che descrivono il moto oscillatorio dell'atomo nel cristallo. Sono in numero variabile da uno a sei per atomo, rispettivamente per una descrizione del moto **isotropica** o **anisotropica**, e in dipendenza dalla simmetria locale del sito atomico. Gli atomi più leggeri, quelli soggetti a vincoli di legame deboli, e quelli situati alla periferia di una molecola (se il cristallo è molecolare) si muovono tipicamente entro volumi più larghi attorno alla loro posizione media e questo si riflette in fattori di moto termico più elevati di quelli degli atomi più pesanti o legati ai loro vicini da legami più forti.
3. Un'**occupanza atomica**, eguale a 1 per tutti gli atomi presenti in ogni cella del cristallo, e inferiore a 1 per gli atomi presenti solo in alcune celle e non altre.

Se l'unità asimmetrica contiene N atomi, è facile vedere che sono necessari fino a $10N$ parametri. È chiaro che il raffinamento può procedere con successo solo se vi sono almeno $10N$ osservazioni (le ampiezze dei Fattori di struttura dopo il trattamento dati) e che ha tante più probabilità di successo quanto più il numero delle osservazioni è superiore al numero dei parametri.

5.6 Raffinamento del modello

Una volta completato il modello strutturale, si passa al **raffinamento della struttura cristallina**, ovvero all'ottimizzazione dei suoi parametri. Essi vengono variati da programmi al calcolatore in maniera tale da migliorare l'accordo tra le ampiezze osservate e quelle calcolate per i Fattori di Struttura (**raffinamento**). Il metodo più utilizzato per raffinare

²⁴Normalmente, soprattutto se l'esperimento di diffrazione di raggi X non è stato condotto a bassa temperatura, gli atomi di idrogeno non sono localizzabili nelle mappe di densità elettronica e vengono aggiunti quando il modello è completo, in posizioni calcolate da quelle dell'atomo a cui sono legati.

una struttura è quello dei **minimi quadrati**, introdotto lungo il processo di determinazione strutturale da Edward W. Hughes nel 1941 [60].²⁵ Normalmente, è necessario effettuare diversi cicli di raffinamento prima che il modello strutturale arrivi a **convergenza**, ovvero prima che, da un ciclo a quello successivo, le variazioni dei parametri che vengono raffinati siano inferiori agli errori stimati per i parametri stessi.

Quando il numero dei parametri sia paragonabile al numero dei massimi di diffrazione misurati, il che spesso accade per le macromolecole, come accennato, può essere utile adottare una o più delle seguenti strategie, in maniera da evitare che l'eccesso di parametri conduca a un modello che spieghi magari finanche il rumore contenuto nelle misure ma che per questo non abbia molto senso fisico:

1. Non ottimizzare, bensì mantenere fissi a dati valori, alcuni parametri, diminuendo in tal modo il numero di parametri da raffinare.
2. Imporre restrizioni tra parametri (per esempio, è possibile imporre che due legami chimicamente ma non cristallograficamente equivalenti abbiano lunghezza simile). Anche in questo caso decresce il numero di parametri da ottimizzare.
3. Aggiungere osservazioni che affianchino i dati di diffrazione (per esempio, è possibile imporre che un dato parametro geometrico - una distanza, un angolo, una torsione - abbia valore simile a quello che ha lo stesso parametro in una struttura già nota).

Quando l'accordo tra le ampiezze calcolate e quelle osservate abbia raggiunto valori al di sotto di un limite prefissato, il modello strutturale spiega in maniera adeguata la densità elettronica osservata nel cristallo.

A titolo esemplificativo del risultato di un raffinamento strutturale, nelle Figure 5.10a,b vengono mostrate sezioni di mappe di densità elettronica relativa a una molecola organica di interesse nel campo dei semiconduttori organici, il rubrene ($C_{42}H_{28}$). Questa molecola presenta una parte centrale costituita da quattro anelli benzenici fusi tra loro oltre a quattro anelli fenilici ad essi legati (Figura 5.10c). L'interpretazione chimica dei massimi di densità elettronica è stata effettuata sulla base di mappe come quelle rappresentate nelle Figure 5.10a e 5.10b, in sezioni tracciate nel piano dei quattro anelli benzenici centrali. La prima sezione è di una mappa ottenuta da dati di diffrazione di risoluzione pari a 1,3 Å; con riferimento alla Figura 5.10c, si riconoscono la parte centrale della molecola e le tracce dei quattro gruppi fenilici periferici. Nella sezione della mappa nella Figura 5.10b, calcolata con una risoluzione di 0,9 Å, si nota un notevole miglioramento della definizione delle posizioni atomiche, che emergono con maggior contrasto dal rumore di fondo. Nelle Figure 5.10a e b le zone colorate in verde corrispondono a regioni dove la densità elettronica $\rho(xyz)$ è positiva, quindi con pieno significato fisico. Le zone rosse rappresentano regioni con densità elettronica negativa. Quest'ultima, inevitabile componente delle mappe sperimentali di densità elettronica, è dovuta al numero finito di termini inseriti nella sintesi di Fourier (si veda la Figura 3.6) e agli errori sperimentali presenti nella acquisizione delle immagini di diffrazione. Nella Figura 5.10b si possono notare, anche se poco contrastate rispetto al rumore di fondo, le posizioni degli atomi di idrogeno che, possedendo un solo elettrone condiviso nel legame a cui partecipano, danno un contributo minore alla figura di diffrazione e sono quindi difficili da localizzare.

²⁵Esistono altri metodi di raffinamento, la cui descrizione esula dallo scopo di questo testo. I più moderni sono basati sul **Principio di Massima Verosimiglianza** [61].

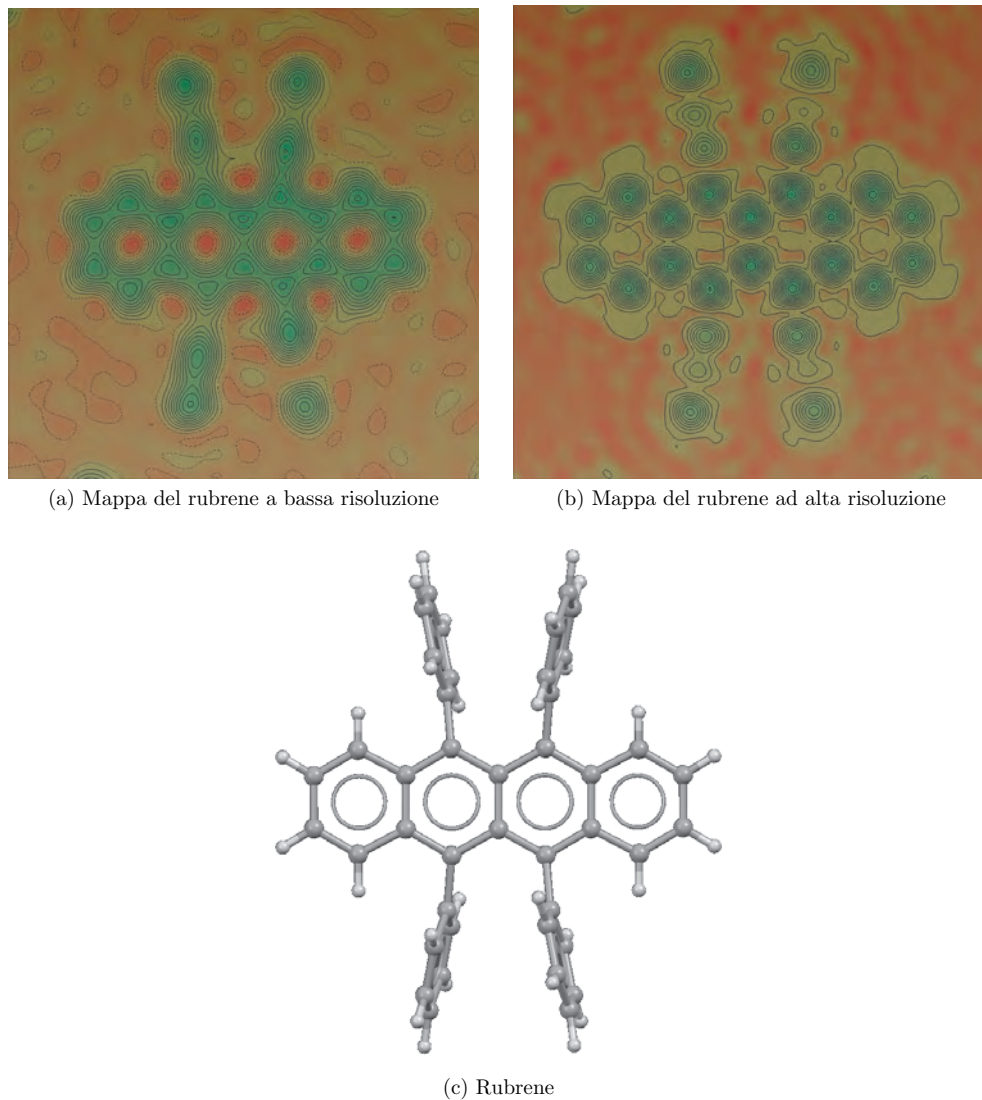


Figura 5.10: Sezioni di mappe di densità elettronica per la molecola di rubrene. Nella Figura a) il rumore di fondo è pari a $-1,2$ elettroni/ $\text{\AA}^3$ a fronte di massimi di densità elettronica di 3 elettroni/ $\text{\AA}^3$. Il rumore di fondo nell'immagine ad alta risoluzione b) è pari a $-0,3$ elettroni/ $\text{\AA}^3$, mentre i massimi in corrispondenza degli atomi di carbonio raggiungono *ca.* 7 elettroni/ $\text{\AA}^3$. c) La molecola di rubrene rappresentata mediante il modello "a sferette e bastoncini". Figure preparate da Stefano Bergantin, Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano Bicocca.

Il rubrene è un ottimo esempio di come, a partire dai valori di densità elettronica in corrispondenza dei massimi, e con l'ausilio delle conoscenze stereochemiche accumulate nel corso di un secolo di cristallografia a raggi X, sia possibile determinare accuratamente la struttura molecolare e cristallina di un composto chimico.

5.7 Validazione e deposizione del modello

Un affinamento strutturale che sia arrivato a convergenza non è necessariamente indice del fatto che il modello sia accurato: esso deve essere sottoposto a criteri di validazione, per accertare che non vi siano errori. Per esempio, se le fasi non sono corrette, la mappa di densità elettronica che ne deriva può contenere dettagli falsi (*e.g.* un picco che suggerisce la presenza di un atomo in una posizione in cui, in realtà, non c'è) e il modello strutturale costruito con tale mappa può essere sbagliato. Non c'è un *test* che possa certificare, in maniera inappellabile, se un modello strutturale sia corretto o sbagliato. Esistono però dei criteri che aiutano a garantire la correttezza della soluzione ottenuta:

1. Le differenze tra le ampiezze osservate dei Fattori di struttura e quelle calcolate sulla base del modello strutturale debbono essere inferiori a un valore limite.²⁶
2. La mappa di densità differenza non deve avere fluttuazioni inattese della densità elettronica. Le fluttuazioni non devono essere superiori a quelle attese sulla base della precisione stimata per la densità elettronica. Se un picco di densità differenza non appartiene a un atomo mancante o non può essere spiegato in termini di un qualche difetto del modello, allora vi è un'elevata probabilità che il raffinamento abbia raggiunto un minimo falso e che il modello iniziale sia errato.
3. Eventuali anomalie strutturali vanno scrutinate con estrema cura. È buona norma accertarsi che i parametri geometrici intramolecolari (distanze di legame, angoli di legame, angoli torsionali) abbiano senso chimico-fisico. Altrettanto deve verificarsi per i parametri intermolecolari (distanze di non legame tra atomi vicini) e per i fattori di moto termico.

Per valutare l'adeguatezza dei parametri geometrici intra- o intermolecolari, è possibile consultare le banche dati in cui le strutture cristalline vengono depositate (vedasi più sotto), alla ricerca di frammenti molecolari simili da comparare con il frammento in esame. Esistono dei programmi appositi che interrogano la banca dati, ne estraggono tutte le strutture cristalline contenenti un frammento di interesse, o frammenti simili, e elaborano un'analisi statistica dei parametri geometrici indicati dall'utente. Qualunque anomalia nella geometria molecolare o nell'impacchettamento - distanze e angoli di legame anormali, distanze di non legame intra- e intermolecolari insolitamente corte, *etc.* - deve essere guardata con scetticismo. Se è corretta, l'anomalia deve poter essere spiegata in termini di proprietà chimico-fisiche a livello molecolare o dell'intero cristallo.

Esistono poi dei programmi *ad hoc* che valutano il modello strutturale e segnalano errori o eventuali aspetti dubbi (*e.g.* la diffrazione presenta simmetria superiore a quella scelta per la struttura; alcuni parametri geometrici intra- o intermolecolari o fattori di moto termico hanno valori sospetti; esistono residui non trascurabili nella mappa di densità

²⁶Questo limite è dettato dalla precisione stimata per le ampiezze osservate.

elettronica che non sono spiegati dal modello; alcuni atomi sono stati interpretati assegnando loro numero atomico inadeguato; il numero di atomi di idrogeno legati a un dato atomo non è corretto, *etc.*). Infine, se si hanno informazioni complementari sul solido in esame calcolabili a partire dal modello (ad esempio specifiche proprietà chimico-fisiche), si possono paragonare i valori calcolati con quelli misurati e validare così ulteriormente il modello.

Una volta validata, la struttura cristallina viene depositata in formato elettronico in una banca dati che consente alla comunità scientifica di accedervi: le strutture di composti organici e ibridi organici/inorganici vengono depositate nella banca dati *Cambridge Structural Database*, gestita dal *Cambridge Crystallographic Data Center* [62]. Le strutture di elementi e composti inorganici vengono accolte dalla banca dati *Inorganic Crystal Structure Database*, gestita da *FIZ Karlsruhe*; le strutture di macromolecole vengono depositate nel *Protein Data Bank (PDB)* [63]. Quelle citate qui sono solo le banche dati cristallografiche più famose. Una ricerca in Internet consentirà al lettore di verificare che esistono molte altre banche dati e molteplici programmi che le possono consultare per estrarne informazioni [64].

Capitolo 6

Scoperte e applicazioni mediante la diffrazione di raggi X

(S. Galli)

6.1 Scoperte scientifiche che coinvolgono la diffrazione di raggi X

Il lavoro pionieristico di Laue e dei Bragg aveva dimostrato che le figure di diffrazione ottenute irradiando un cristallo con raggi X potevano essere utilizzate per determinare la struttura cristallina, ovvero la disposizione degli atomi all'interno del cristallo stesso. Gli scienziati che si avvicinarono a questa nuova disciplina, chiamata **cristallografia a raggi X**, si dedicarono a cristallizzare composti sempre più complessi e ad acquisirne le figure di diffrazione allo scopo di svelarne la struttura. Tra gli scienziati che hanno legato la propria vita scientifica alla cristallografia a raggi X, molti sono stati insigniti, per le loro scoperte, di un **Premio Nobel**. Oltre a Röntgen, Laue e i Bragg, ricordiamo, a titolo di esempio:

- P. Debye, insignito del Premio Nobel per la Chimica nel 1936 per aver determinato la struttura molecolare dei gas *via* raggi X.
- M. F. Perutz e J. C. Kendrew, insigniti del Premio Nobel per la Chimica nel 1962 per aver determinato la struttura di emoglobina e mioglobina.
- F. Crick, J. D. Watson e M. Wilkins, insigniti del Premio Nobel per la Medicina nel 1962 per le loro scoperte sulla struttura molecolare degli acidi nucleici e per la loro importanza per il trasferimento dell'informazione biologica negli esseri viventi e nei virus.
- D. Crowfoot Hodgkin, insignita del Premio Nobel per la Chimica nel 1964 per la determinazione della struttura della penicillina e di altre importanti sostanze biochimiche.
- W. N. Lipscomb, insignito del Premio Nobel per la Chimica nel 1976 per la determinazione della struttura dei borani.

- H. A. Hauptman e J. Karle, insigniti del Premio Nobel per la Chimica nel 1985 per lo sviluppo dei metodi diretti per la determinazione delle strutture *via* cristallografia a raggi X.
- J. Deisenhofer, R. Huber e H. Michel, insigniti del Premio Nobel per la Chimica nel 1988 per la determinazione della struttura di un complesso proteico cruciale per la fotosintesi.
- J. E. Walker, insignito del Premio Nobel per la Chimica nel 1997 per aver delucidato il meccanismo che soggiace alla sintesi dell'adenosintrifosfato (ATP).
- R. MacKinnon e P. Agre insigniti del Premio Nobel per la Chimica nel 2003 per lo studio della struttura e del funzionamento dei canali ionici, una classe di proteine di membrana
- V. Ramakrishnan, T. A. Steitz e A. E. Yonath, insigniti del Premio Nobel per la Chimica nel 2009 per gli studi sulla struttura e sulla funzione del ribosoma.
- A. K. Geim e K. Novoselov, insigniti del Premio Nobel per la Fisica nel 2010 per gli esperimenti inerenti il grafene.
- D. Shechtman, insignito del premio Nobel per la Chimica nel 2011 per la scoperta dei quasicristalli.
- B. K. Kobilka e R. J. Lefkowitz insigniti del Premio Nobel per la Chimica nel 2012 per gli studi sui recettori accoppiati a proteine G.

Nel seguito, narriamo i successi scientifici di alcuni di costoro. Dettagli in merito alle altre scoperte possono essere rinvenuti all'interno del sito web dei Premi Nobel.¹ Dopo la lettura, ci si soffermi a paragonare le vicende di Perutz e Crowfoot Hodgkin con quelle di Deisenhofer, Huber e Michel: si coglieranno in tal modo le difficoltà del lavoro pionieristico dei primi due e il fatto che, in circa cinquant'anni, la strumentazione e i metodi di acquisizione e di analisi dei dati di diffrazione hanno conosciuto un progresso enorme.

6.1.1 La struttura di emoglobina e mioglobina

Nel 1937, Max Ferdinand Perutz intraprese il progetto ambizioso di scoprire, mediante i raggi X, la base molecolare della funzione biologica dell'**emoglobina**, la proteina responsabile del trasporto dell'ossigeno nei globuli rossi. All'epoca non era ancora stata risolta alcuna struttura di proteine e gli studiosi erano piuttosto scettici sulle possibilità di successo. Perutz riuscì con facilità ad ottenere da cristalli di emoglobina figure di diffrazione quasi perfette, caratterizzate dalla disposizione regolare delle macchie, indice della ripetizione regolare degli atomi nel cristallo. La difficoltà di Perutz e dei suoi colleghi risiedeva nell'estrarre la struttura cristallina da tali figure di diffrazione, a causa di un problema matematico piuttosto complesso, noto ancora oggi come **il problema della fase** (cenni a come risolvere il problema della fase vengono riportati nella Sezione 5.3).

Come appreso nel Capitolo 3, quando i raggi X attraversano un cristallo, interagiscono con gli elettroni degli atomi distribuiti al suo interno, ovvero interagiscono con quella che

¹<http://www.nobelprize.org/>

viene definita la densità elettronica. I due Bragg furono i primi a dimostrare che le figure di diffrazione potevano rivelare la distribuzione della densità elettronica all'interno di un cristallo e quindi la disposizione degli atomi. Tuttavia, quando gli scienziati iniziarono ad applicare il metodo dei Bragg a composti più complessi di quelli da loro analizzati, ne scoprirono inevitabilmente i limiti. Come imparato nella Sezione 3.13, grazie all'applicazione di una formula derivata dal matematico francese Jean Baptiste Joseph Fourier nel XIX secolo e nota come sintesi di Fourier, è possibile calcolare la distribuzione della densità elettronica all'interno della struttura cristallina a partire dalle intensità dei massimi di diffrazione. In linea di principio, per ricostruire la struttura cristallina è necessaria un'altra informazione oltre alle intensità dei massimi di diffrazione - la loro fase.² Nel caso di composti semplici, la cui unità asimmetrica contiene solo pochissimi atomi indipendenti, le fasi da utilizzare nella sintesi di Fourier si possono dedurre da relazioni probabilistiche basate solo sulle intensità diffratte. Tuttavia, come già evidenziato nella Sezione 5.3, per composti con centinaia di atomi come l'emoglobina, per derivare le fasi è necessaria ulteriore informazione.

Per ovviare al problema della fase, Perutz decise di adottare il metodo della **sostituzione isomorfa**, inventato da John Monteath Robertson all'università di Glasgow per piccole molecole organiche e di cui si è detto nella Sezione 5.3.

Nel 1953, Perutz lesse un articolo illuminante di Austin Riggs, dell'Università di Harvard, secondo cui introdurre atomi di mercurio nell'emoglobina non ne minava la funzionalità e quindi, ragionevolmente, la struttura. Perutz acquisì dunque le figure di diffrazione da cristalli di emoglobina nativa e da cristalli di emoglobina derivatizzati con un sale di mercurio o di argento. Le due figure mostravano alcune sottili differenze, che consentirono a Perutz di localizzare gli atomi di mercurio. Perutz impiegò sei anni (*sic!*) e numerosi cristalli di emoglobina derivatizzati per giungere alla prima struttura di tale proteina (Figura 6.1).

Kendrew, che lavorò diversi anni al fianco di Perutz, utilizzò il metodo della sostituzione isomorfa per derivare la struttura di una proteina più piccola, la **mioglobina**, responsabile del trasporto dell'ossigeno ai muscoli. Con i suoi 2600 atomi, la mioglobina è circa quattro volte più piccola dell'emoglobina. Nonostante ciò, Kendrew dovette esaminare 110 cristalli.

Per i loro successi nella determinazione della struttura di proteine globulari complesse, Perutz e Kendrew vennero insigniti del Premio Nobel per la Chimica nel 1962.

6.1.2 La struttura della penicillina

Dorothy Crowfoot Hodgkin intraprese la propria carriera scientifica a Cambridge nel 1932, nel laboratorio di John Desmond Bernal. Quest'ultimo fu un vero pioniere della cristallografia a raggi X: a lui si deve la scoperta che, se mantenuti nelle loro acque madri,³ i cristalli

²Vale la pena sottolineare ancora una volta che i rivelatori di raggi X, siano essi pellicole fotografiche o contatori di fotoni, misurano solo l'intensità della radiazione diffratta. La misura è dunque incompleta, in quanto un'onda elettromagnetica è definita da un'ampiezza (legata all'intensità) e da una fase, le cui informazioni preziose vengono inevitabilmente perse durante la misurazione e devono essere ricostruite *ex post*. Nel tempo, sono stati elaborati diversi metodi per superare il problema della fase - si veda, per una breve trattazione in merito, la Sezione 5.3.

³Si definiscono acque madri o soluzione madre il solvente (non necessariamente acqua) in cui precipita un prodotto di sintesi o si formano, per cristallizzazione, cristalli singoli o polveri cristalline.

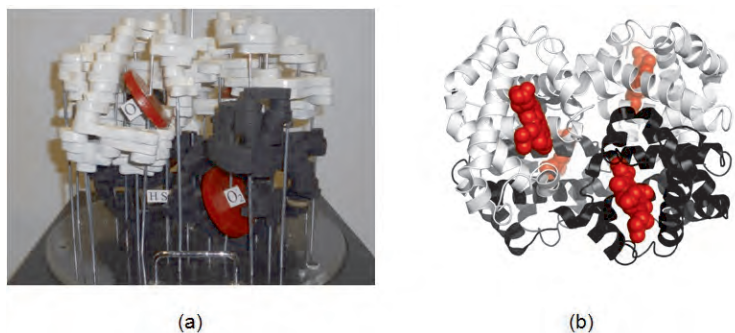


Figura 6.1: a) Il modello della struttura cristallina dell'emoglobina esposto presso il Laboratorio di Biologia Molecolare del Consiglio della Ricerca Medica Britannico. Tale modello fu costruito da M. F. Perutz nel settembre del 1959 presso il Laboratorio Cavendish, a Cambridge, sulla base delle mappe di densità elettronica derivate dalle figure di diffrazione. I segmenti bianchi e neri rappresentano le quattro catene peptidiche α e β , mentre i dischi rossi sono i gruppi eme. Per gentile concessione di Eugene Valkov, Laboratorio di Biologia Molecolare, Campus Biomedico di Cambridge, Cambridge, Regno Unito. b) La struttura cristallina dell'emoglobina rappresentata mediante un programma di grafica molecolare moderno (codice *Protein Data Bank* B2DH). Le catene peptidiche α e β sono rappresentate in nero e bianco, rispettivamente; i gruppi eme sono raffigurati in rosso.

delle proteine producono figure di diffrazione di qualità.⁴ Nel 1934, Bernal e Hodgkin acquisirono la figura di diffrazione della **pepsina**, un enzima digestivo. L'articolo pubblicato in merito dai due studiosi nello stesso anno sulla rivista *Nature* viene coralmemente ritenuto l'inizio della cristallografia sulle proteine.

Dorothy Hodgkin fondò il proprio laboratorio un anno dopo, al Somerville College di Oxford. Nel primo anno di vita del laboratorio riuscì ad acquisire la prima figura di diffrazione dell'**insulina**. Successivamente, si dedicò a una classe di composti più complessi, gli steroli. Nel 1940 ebbe l'occasione di incontrare Ernst Chain: questi le raccontò di aver effettuato degli esperimenti sui topi e di aver realizzato, assieme al collega Howard Florey, che la **penicillina** poteva essere usata come agente antibatterico.

Nel febbraio del 1941, durante la seconda guerra mondiale, vennero trattati i primi pazienti con estratti di penicillina relativamente impuri. La fornitura del medicinale non era sempre sufficiente e la necessità di produrre ingenti quantitativi di penicillina pura e in forma attiva per la cura dei soldati divenne una priorità sia nel Regno Unito, sia negli Stati Uniti, ove si dedicarono alla tematica numerosi ricercatori in ambito accademico e industriale. All'epoca si conosceva ormai la composizione chimica del principio attivo. Tuttavia, cruciale per spiegarne la funzionalità sarebbe stata la struttura molecolare, derivabile da quella cristallina.

⁴Ciò che rende i cristalli delle proteine più complessi da ottenere, maneggiare e misurare rispetto a quelli di piccole molecole è il contenuto di solvente. Nei cristalli delle proteine esiste un'elevata quantità di soluzione madre, la cui percentuale può variare dal 30 all'80% circa del volume della cella unitaria. In ragione di ciò, i cristalli di proteine sono di qualità decisamente inferiore rispetto a quelli di piccole molecole e ottenere delle figure di diffrazione accettabili è molto più arduo.

La Hodgkin riuscì a ottenere diversi cristalli di sali di penicillina G (benzilpenicillina) tra il 1943 e il 1944, e ne acquisì, assieme al suo gruppo di ricerca, le figure di diffrazione. Attualmente, passare dalla figura di diffrazione da cristallo singolo alla distribuzione della densità elettronica all'interno del cristallo, e da questa alla struttura cristallina, viene effettuato in modo semi-automatico da numerosi programmi per calcolatore in un arco di tempo che può andare da pochi minuti a poche ore. Alla Hodgkin estrarre le informazioni strutturali da una figura di diffrazione richiese lo svolgimento manuale di complessi calcoli matematici, con l'ausilio del calcolatore a schede perforate del Consiglio di Ricerca di Medicina (Figura 6.2).

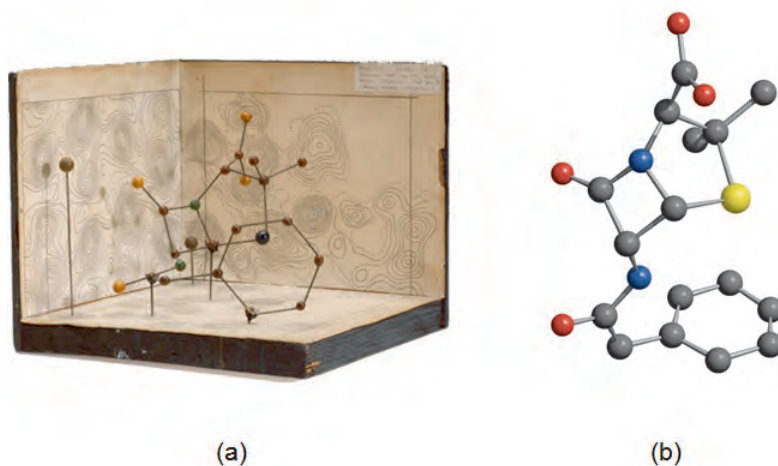


Figura 6.2: a) Il modello strutturale del sale di penicillina G proposto da D. Hodgkin grazie all'interpretazione delle mappe di densità elettronica presenti sullo sfondo. Il modello è stato esposto presso il Museo della Scienza di Londra durante una mostra temporanea dedicata alla penicillina. b) La struttura molecolare della penicillina come viene visualizzata da un moderno programma di grafica (Codice *Cambridge Structural Database* BZPENK01). Gli atomi di carbonio, azoto, ossigeno e zolfo sono rappresentati in grigio scuro, blu, rosso e giallo, rispettivamente. Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza.

Al racconto del successo, il suo mentore Bernal le disse che avrebbe vinto il Premio Nobel. Ci vollero invece altri diciassette anni, e la risoluzione della struttura della **vitamina B12** prima che la Hodgkin, nel 1964, venisse insignita del Premio Nobel.

6.1.3 La struttura di un centro fotoreattivo

I cristallografi dediti a determinare la struttura delle proteine dovettero superare un ostacolo notevole. Molte proteine coinvolte in funzioni biologiche vitali, come il trasporto dei nutrienti alle cellule o degli impulsi nervosi, attraversano la membrana fosfolipidica che circonda le cellule per portare a termine il proprio compito - si parla di **proteine di membrana**. Per lungo tempo si credette che tali proteine fossero inaccessibili e quindi non cristallizzabili. La difficoltà nel maneggiare proteine di membrana risiede nel fatto che la loro superficie ha natura anfipatica (*i.e.* è contemporaneamente idrofila e idrofoba):

la parte della superficie a contatto con le catene lipidiche della membrana è idrofobica; le parti a contatto con le fasi acquose presso ambo i lati della membrana sono idrofiliche. Di conseguenza, le proteine di membrana non sono solubili né in ambiente acquoso, né in solventi organici a bassa costante dielettrica. Inoltre, tendono a formare cristalli bidimensionali, e quand'anche diano luogo a interazioni nella terza dimensione, queste sono solitamente deboli e non concorrono all'ordine lungo quella dimensione.

Riuscirono nell'intento di cristallizzare una proteina di membrana e di determinarne la struttura Hartmut Michel, Johann Deisenhofer e Robert Huber tra il 1982 e il 1985, lavorando su un complesso proteico coinvolto in una delle più importanti reazioni chimiche della Terra, la **fotosintesi**, con la quale le piante e alcuni batteri convertono l'energia solare in energia chimica per alimentare la loro crescita.

All'inizio degli anni '80 Michel aveva una borsa di studio presso l'università di Würzburg, nel gruppo di Dieter Österhelt il quale, in collaborazione con Walter Stöckenius, aveva scoperto la **batteriorodopsina** (1971), una proteina di membrana utilizzata da microrganismi appartenenti al regno degli *Archaea*, e ne aveva proposto per primo la funzione (1972). Michel decise di provare a produrre cristalli di buona qualità della batteriorodopsina. L'intuizione di Michel fu quella di usare dei detergenti per la solubilizzazione delle proteine di membrana. I detergenti sono sostanze anfipatiche che, al di sopra di una certa concentrazione, formano micelle (aggregati di molecole). Le micelle possono inglobare le proteine di membrana e schermare la loro porzione idrofobica dal contatto con l'acqua. Dopo essersi dedicato alla batteriorodopsina, Michel focalizzò l'attenzione su di un complesso di quattro proteine, un **centro fotoreattivo** cruciale nel processo di fotosintesi nel batterio *Rhodospseudomonas viridis* e riuscì a produrre cristalli adeguati alla diffrazione di raggi X. Michel collaborò con Deisenhofer e Huber per analizzare i cristalli isolati *via* diffrazione di raggi X: in tal modo furono in grado di determinare l'arrangiamento degli oltre diecimila atomi che compongono la struttura del centro fotoreattivo (Figura 6.3). L'apparato per la fotosintesi dei batteri può essere più semplice di quello nelle piante, ma i tre studiosi dimostrarono che esiste una relazione stretta tra il centro fotoreattivo delle piante e quello dei batteri, effettuando in tal modo un notevole passo avanti nella comprensione del meccanismo della fotosintesi.

La struttura del centro fotoreattivo ha chiarito i principi che governano la struttura tridimensionale delle proteine di membrana. Inoltre, grazie ai metodi di cristallizzazione sviluppati da Michel le prospettive di ottenere dettagli strutturali di altre proteine di membrana si sono notevolmente ampliate. Anche per queste ragioni, Michel, Deisenhofer e Huber conseguirono il Premio Nobel per la Chimica nel 1988.

6.2 Applicazioni che coinvolgono la diffrazione di raggi X

Se si pensa alle informazioni che si possono ottenere mediante la diffrazione di raggi X da cristallo singolo o da polveri, a partire dalla semplice identificazione di una fase sino alla determinazione degli aspetti strutturali e microstrutturali,⁵ si comprende immediatamente che i campi di applicazione possono essere virtualmente infiniti. Considerando che in molti ambiti industriali si impiegano materiali in forma di polveri a diverso grado di cristallinità,

⁵Sono aspetti microstrutturali, *e.g.*, le dimensioni, la morfologia e i difetti dei cristalli.

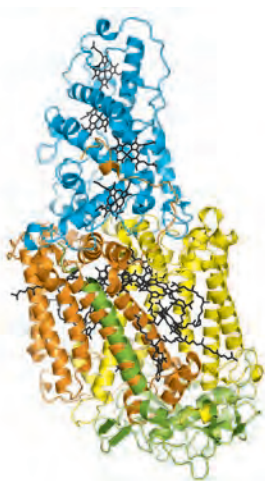


Figura 6.3: Rappresentazione a nastri del modello strutturale del Fotosistema I del batterio *Rhodospseudomonas viridis* (Codice Protein Data Bank 1PRC). Dominio periplasmico: Catena C, azzurro. Dominio citoplasmico: Catena H, verde. Domini di transmembrana: Catena L, giallo; Catena M, arancione. I cofattori e il detergente sono rappresentati come bastoncini neri.

non deve stupire che la diffrazione di raggi X da polveri sia molto diffusa sia nei laboratori di ricerca e sviluppo, sia lungo la filiera produttiva, per l'esecuzione routinaria di analisi qualitative o quantitative e per studiare le proprietà microstrutturali. In effetti, la diffrazione di raggi X da polveri è tra le tecniche analitiche usate nelle industrie farmaceutica, petrolifera, automobilistica, mineraria, dei pigmenti e delle vernici, dei polimeri, dei semiconduttori, dei superconduttori, dei cementi, delle ceramiche, dei detergenti, nonché nel settore aerospaziale, in ambito museale e forense, in chimica, in fisica, nella scienza dei materiali, in geologia, in mineralogia, *etc.* [65]. Nel seguito, a titolo di esempio e senza la pretesa di essere esaustivi, ci si soffermerà su alcune applicazioni della diffrazione di raggi X, prevalentemente da polveri, in diversi ambiti: industriale, accademico e persino extraterrestre.

6.2.1 L'industria farmaceutica

Più dell'85% dei farmaci contiene il **principio attivo** in forma di solido in quanto, *inter alia*, è lo stato fisico che garantisce la maggiore stabilità e quindi una più lunga vita sullo scaffale del farmacista o del paziente (la cosiddetta *shelf life*). Le proprietà chimico-fisiche di principio attivo e di eccipienti allo stato solido possono condizionare il processo di produzione del farmaco, la sua efficacia clinica, la sua biodisponibilità⁶ e la sua stabilità.

Sebbene alcuni principi attivi e alcuni eccipienti vengano usati in forma di solido amorfo, la maggior parte è impiegata in forma di solidi cristallini. Ogni sostanza può cristallizzare in diverse **forme polimorfiche**: questo è vero anche per principi attivi ed eccipienti. In generale, si definiscono **polimorfi**⁷ quelle fasi solide in cui una stessa entità (atomo, ione o molecola) si dispone nello spazio a formare strutture cristalline diverse.⁸ Inoltre,

⁶La velocità e il grado di assorbimento del principio attivo.

⁷Polimorfo, dai termini greci *polys* e *morfé*, "che assume molte forme".

⁸Rigorosamente, si definiscono polimorfi quei solidi che, per fusione, danno luogo allo stesso liquido (Helmut Reinke, 1993).

principi attivi ed eccipienti possono cristallizzare in fasi a diverso grado di **solvatazione**⁹ - si parla, in modo improprio, di **solvatomorfi** o **pseudopolimorfi**. Tra i diversi polimorfi o solvatomorfi di un principio attivo, talvolta solo uno ha l'attività farmacologica e/o la stabilità chimica e termica adeguate per passare dal laboratorio di ricerca e sviluppo allo scaffale di una farmacia. "Questo lotto contiene rotigotina, ma è la fase farmacologicamente attiva?" L'industria farmaceutica non può prescindere dalla risposta a questa domanda: qualunque trasformazione di fase porta, nel migliore dei casi, a un farmaco meno efficace, nel peggiore dei casi a un preparato tossico. Citando le parole pronunciate dallo studioso E. Sun durante una conferenza nel 1998: "I meteorologi non possono predire con mesi di anticipo quando e con quale velocità un uragano si abatterà in una data zona. Il polimorfismo è un fenomeno analogo. Sappiamo che può aver luogo, ma non quando o perché." [66].

Per rendere l'idea della rilevanza clinica ed economica del fenomeno del polimorfismo accenniamo in questo contesto alla storia del **ritonavir** [67]. Il ritonavir, commercializzato da *Abbott Laboratories* con il nome Norvir®, è un principio attivo appartenente alla classe degli inibitori della proteasi che viene impiegato per il trattamento del virus HIV. Il Norvir® venne lanciato sul mercato nel 1996 in forma di capsule che non richiedevano particolari cautele nella conservazione. Dopo circa due anni dall'avvento sul mercato, apparve un polimorfo (forma II nel seguito) più stabile termodinamicamente, a minore solubilità e quindi a biodisponibilità decisamente ridotta. Dopo aver letto la Sezione 7.5 e aver compreso il ruolo dei germi di cristallizzazione, non ci stupirà che, nei laboratori e nelle linee di produzione della *Abbott* ormai contaminati dai germi della forma II, non fosse più possibile isolare la forma I pura. Durante i numerosi tentativi di risolvere il problema (incluso il trasferimento di alcuni ricercatori della *Abbott* in laboratori localizzati in Europa e in linea di principio non contaminati dalla forma II), le capsule di Norvir® vennero ritirate dal mercato per circa un anno, con conseguenze economiche non trascurabili, fino a quando non venne sviluppata una capsula contenente gel, ambiente adeguato alla sopravvivenza della forma I.

La competizione tra le multinazionali farmaceutiche è molto agguerrita e si svolge anche attraverso l'individuazione del polimorfo più attivo, a maggiore biodisponibilità e/o più stabile chimicamente e termicamente. Poiché ogni polimorfo ha una struttura cristallina e delle proprietà chimico-fisiche specifiche, la sua scoperta o la sua preparazione rappresentano l'opportunità di dichiararsi ideatore di un'invenzione che potrebbe essere oggetto di protezione brevettuale. Come già sottolineato, una data fase cristallina può possedere vantaggi di tipo chimico, fisico e/o biologico sugli altri polimorfi: ottenere e mantenere un **brevetto** che garantisca i diritti di esclusività su quella fase ha dunque conseguenze economiche rilevanti (Figura 6.4). Spesso si assiste a una corsa affannosa all'isolamento e alla protezione brevettuale di nuovi polimorfi, indipendentemente dalle loro prestazioni, presentando l'invenzione in Paesi *ad hoc*, visto che le leggi che regolamentano la concessione di un brevetto variano di nazione in nazione.

Non è infrequente che, durante questa corsa, vengano commessi degli errori: diverse sono le pubblicazioni scientifiche o le richieste di brevetto che riportano, come nuova fase, una sostanza la cui figura di diffrazione, se analizzata con cognizione di causa, rivela la

⁹Ovvero con diverso numero e/o tipo di molecole di solvente, spesso acqua, quale parte integrante della struttura cristallina. Si vedano, ad esempio, i casi del solfato di nichel e del solfato di magnesio citati nei Capitoli 7 e 8.



Figura 6.4: La prima pagina del brevetto concesso dall'Ufficio Brevetti degli Stati Uniti d'America a Bayer nel 1900 a protezione dell'acido acetilsalicilico, più noto come aspirina. Fonte: Ufficio dei Brevetti e dei Marchi di Fabbrica degli Stati Uniti.

presenza di una miscela di fasi già note. Per escludere errori simili, sarebbe auspicabile la determinazione dei parametri di cella di ogni fase oggetto di pubblicazione scientifica o di brevetto, in quanto certificherebbe che si tratta di una fase pura e non di una miscela. Un caso illustrativo in questo senso è quello dell'**aspirina**. Sono stati pubblicati numerosi articoli di letteratura scientifica dedicati alla caratterizzazione dei suoi polimorfi. In uno di questi studi [68] erano stati isolati e caratterizzati anche mediante diffrazione di raggi X da polveri sei polimorfi, le cui figure di diffrazione avevano differenze sospettosamente minime. Studi successivi hanno messo in dubbio l'esistenza di tali polimorfi; attualmente vi è consenso sul fatto che sia stata isolata fino ad ora una sola forma cristallina (Figura 6.5).¹⁰

Un esempio classico di controversia legale legata alla protezione brevettuale di polimorfi di principi attivi è la saga ventennale che ha come protagonista la **ranitidina** [67]. La ranitidina venne preparata negli anni '70 del XX secolo da *Allen & Hanbuis Ltd.* del Gruppo *Glaxo* (ora *Glaxo SmithKline*) per il trattamento delle ulcere peptiche. Nel giugno del 1977 *Glaxo* isolò per la prima volta il cloridrato di ranitidina; un mese dopo ne richiese la copertura brevettuale negli Stati Uniti, ottenendo il brevetto no. 4.128.658. Nell'aprile del 1980, venne preparato un campione di cloridrato di ranitidina con figura di diffrazione di raggi X e spettro infrarosso leggermente diversi dall'usuale: contrariamente al "falso allarme" provocato dall'aspirina, in questo caso era stato effettivamente isolato un nuovo polimorfo (forma II nel seguito). Nell'ottobre del 1981, *Glaxo* richiese la copertura bre-

¹⁰A testimonianza di ciò, nella versione del 2013 della banca dati *Cambridge Structural Database*, che contiene le strutture cristalline di specie organiche e ibride organiche/inorganiche, è depositata una sola forma di aspirina.

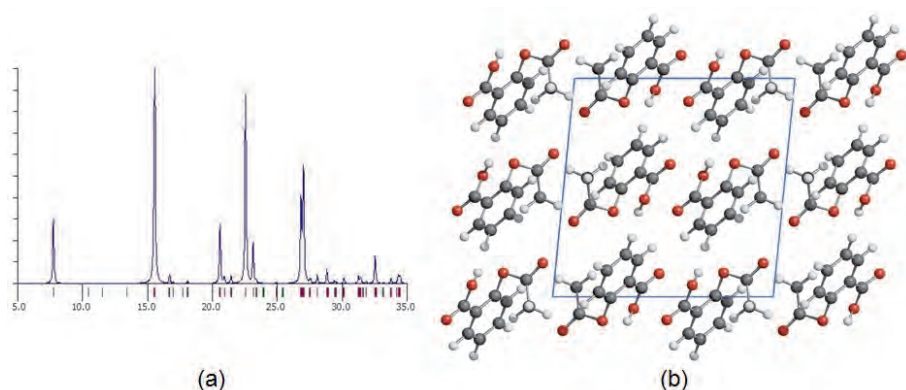


Figura 6.5: (a) Simulazione della figura di diffrazione di raggi X da polveri dell'aspirina. (b) Rappresentazione di una porzione della struttura cristallina dell'aspirina, visualizzata lungo l'asse cristallografico *b* (Codice *Cambridge Structural Database* ACSALA07). Gli assi orizzontale e verticale corrispondono agli assi cristallografici *a* e *c*, rispettivamente. Gli atomi di carbonio, idrogeno, e ossigeno sono rappresentati in grigio scuro, grigio chiaro e rosso, rispettivamente.

vettuale della forma II: ne scaturirono, nel 1985 e nel 1987, i due brevetti no. 4.521.431 e 4.672.133. Nel contempo, diverse industrie farmaceutiche genericiste investirono sforzi e risorse per poter immettere sul mercato la forma I a partire dal 1995, ovvero alla scadenza del primo brevetto di *Glaxo*. Tra tali industrie, *Novopharm Ltd.* tentò di preparare senza successo la forma I secondo la metodica del primo brevetto, isolando invariabilmente la forma II. Sostenendo che il prodotto di tale metodica fosse necessariamente la forma II, *Novopharm* fece richiesta alla *Federal Drug Administration* (FDA) di poter immettere sul mercato la forma II a partire dal 1995 e rese noto a *Glaxo* di ritenere invalido il secondo brevetto. In risposta, *Glaxo* la citò in giudizio per violazione di tale brevetto. *Novopharm* ammise la violazione ma continuò a sostenere l'invalidità del secondo brevetto, affermando che la forma II fosse già inclusa nel primo, a breve in scadenza: se *Glaxo* avesse eseguito pedissequamente la ricetta ivi riportata, non avrebbe potuto ottenere altro che la forma II. *Glaxo* argomentò che i laboratori della concorrente fossero inquinati dai germi della forma II e non vi si potesse seguire la metodica in modo fedele. La prova decisiva di ciò fu l'esecuzione della ricetta presso i laboratori dell'Università di Oxford, nel 1993, con isolamento della forma I. *Novopharm* perse la causa e si dedicò nuovamente alla possibilità di immettere sul mercato la forma I, ottimizzandone il processo di sintesi.

La morale? Gli episodi che hanno visto protagonisti ritonavir, aspirina e ranitidina, tra gli altri, dovrebbero far riflettere sull'importanza del polimorfismo e delle tecniche analitiche che lo possano individuare e monitorare.

Più in generale, da quanto detto sopra si dovrebbe comprendere quanto lo studio delle proprietà chimico-fisiche di principio attivo ed eccipienti allo stato solido sia tecnologicamente e scientificamente rilevante [69]. Tra le diverse tecniche utilizzate per tale studio, accanto a spettroscopia infrarossa e Raman, risonanza magnetica nucleare e calorimetria, quelle basate sulla diffrazione di raggi X sono ad oggi le più versatili. Poiché i farmaci allo stato solido vengono maneggiati in forma di polveri, la diffrazione di raggi X da polveri è

il metodo di studio d'elezione, di cui si sfruttano praticamente tutte le possibili applicazioni: analisi qualitative, anche di miscele a più componenti,¹¹ analisi quantitative, studio delle relazioni esistenti tra la morfologia dei cristalliti e le caratteristiche tecnologiche delle formulazioni farmaceutiche, identificazione e caratterizzazione delle fasi solide che un principio attivo può esibire sia da solo, sia nella formulazione completa, controllo della stabilità della fase scelta per la formulazione, sia durante ogni passaggio del processo produttivo, sia nel corso della “vita del medicinale”. Inoltre, la diffrazione di raggi X (da cristallo singolo o da polveri) può essere utilizzata per trovare i parametri di cella e, meno frequentemente, la struttura cristallina.

I principi attivi sono molto spesso composti organici. Questo aspetto è spesso connesso con la cristallizzazione in gruppi spaziali a simmetria bassa o medio-bassa (appartenenti ai sistemi cristallini triclino, monoclinico od ortorombico). Questo porta a una densità ragguardevole di picchi nelle figure di diffrazione da polveri, con potenziale sovrapposizione di picchi appartenenti a fasi diverse e conseguenti difficoltà nelle analisi qualitative e quantitative. Una complicazione ulteriore deriva dal fatto che i composti organici tendono a cristallizzare con morfologie particolari, in forma tabulare (con due dimensioni molto maggiori della terza) o aciculare (con una dimensione molto maggiore delle altre due, Figura 6.6). Le intensità ideali dei picchi di diffrazione, determinate dalla distribuzione della densità elettronica all'interno della struttura cristallina, possono essere complicate da una distribuzione non statistica delle orientazioni dei cristalliti nel campione: la morfologia dei cristalliti può favorire alcune orientazioni in modo preferenziale. Si pensi, come esempio di oggetto morfologicamente anisotropo, alle carte da gioco, che si dispongono con la faccia più estesa parallela al piano di appoggio, oppure ai pezzi dello shangai, che si dispongono invariabilmente con l'asse più lungo parallelo al tavolo (Figura 6.6). In una figura di diffrazione da polveri, l'**orientazione preferenziale** porta alla deviazione delle intensità dei picchi di diffrazione dal valore ideale, rendendo in tal modo difficili le analisi quantitative e le determinazioni strutturali.

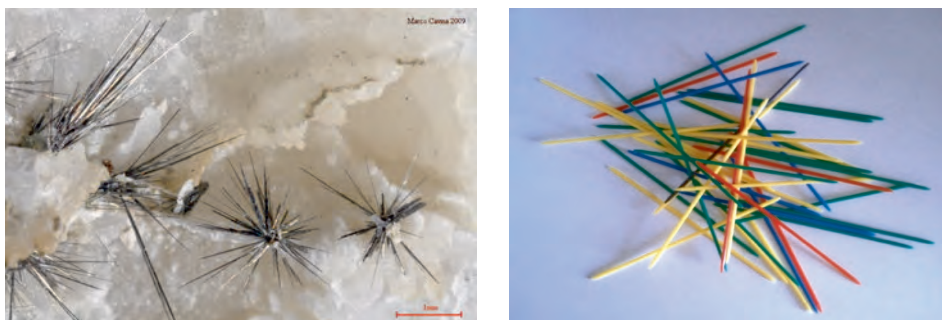


Figura 6.6: A sinistra: cristalli aciculari di millerite (solfuro di nichel, NiS) cresciuti su quarzo, rinvenuti a Ca' de Ladri, sull'appennino bolognese (per gentile concessione di Marco Cavina). A destra: per analogia, i pezzi dello shangai.

¹¹Come già sottolineato nella Sezione 4.8, la figura di diffrazione di raggi X da polveri di una sostanza - le posizioni dei picchi *in primis* - può essere considerata alla stregua delle “impronte digitali” di tale sostanza.

Un'ulteriore fonte di problemi è il trattamento che il principio attivo deve subire per arrivare alla formulazione finale: la sola macinazione può infatti indurre parziale amorfizzazione o addirittura una transizione di fase; si pensi dunque a cosa potrebbe accadere durante la produzione del farmaco. Ecco perché è fondamentale studiare non solo il principio attivo tal quale, ma le sue sorti durante l'intera filiera produttiva, conducendo, se non vi sono ostacoli, studi *in situ* e in tempo reale. Con ottiche particolari (i cosiddetti **specchi di Göbel**), è possibile persino acquisire figure di diffrazione da polveri dell'intera compressa. Alcuni studi di frontiera vedono coinvolta la diffrazione di raggi X da polveri per l'analisi della pelle o di membrane modello, allo scopo di verificare la penetrazione del farmaco e l'effetto di diversi eccipienti sulla penetrazione stessa [70].

L'importanza della diffrazione di raggi X nell'industria farmaceutica è oggi riconosciuta sia dalla FDA statunitense, sia dalla *Medicines Control Agency* britannica. Le richieste di brevetto più recenti contengono invariabilmente le figure di diffrazione di raggi X da polveri delle fasi isolate. Al contrario, i libri che regolamentano gli *standard* per i farmaci, *e.g.* la *Pharmacopeia* britannica e quella statunitense, hanno un atteggiamento meno esigente e citano raramente la diffrazione da polveri.

6.2.2 L'industria di pigmenti, coloranti e vernici

Accanto ai principi attivi farmacologici, **coloranti**, **pigmenti** e **vernici** sono stati e sono alla base dell'industria moderna della chimica organica [71]. Il colore affascina l'uomo da sempre: l'indaco, il colorante che tinge la maggior parte dei blue jeans, è noto da più di quattromila anni. Già nel periodo preistorico, gli uomini utilizzavano la pittura per decorare e comunicare, impiegando ceneri o minerali (ossidi metallici naturali) come pigmenti; gli antichi greci, egizi e romani dipingevano le statue già dal 3000 a.C.; i cinesi e i giapponesi inventarono l'inchiostro già prima del 1000 a.C. Fondamentale per lo sviluppo dell'industria delle vernici fu la scoperta casuale della **porpora di anilina** ad opera del diciottenne William Henry Perkin che, nel 1856, raccolse la sfida del suo professore August Wilhelm von Hofmann di sintetizzare un vaccino antimalarico. Uno dei suoi tentativi fallimentari di sintesi portò alla formazione di un precipitato che, se disciolto in alcol per essere rimosso dalla vetreria, dava luogo a una soluzione color porpora. Il giovane Perkin ebbe l'intuizione di brevettare quel composto con il nome di porpora di anilina (o mauveina, dal colore del fiore della malva) e di produrlo su vasta scala per usarlo come colorante.¹² Nel periodo della rivoluzione industriale, la scoperta di Perkin diede un impulso significativo all'industria di coloranti, pigmenti e vernici, prima in Inghilterra e in Germania, poi in altre nazioni europee o extra-europee. La maggior parte dei progressi in questo settore venne compiuta abbastanza recentemente, nella seconda metà del XX secolo.

Nell'industria delle vernici viene impiegata un'ampia varietà di pigmenti e additivi - composti organici, inorganici, metalli e minerali - sintetici o naturali. In generale, i pigmenti inorganici sono deboli e opachi, forniscono buona copertura a basso costo e sono resistenti a luce, calore e solventi, ma vengono attaccati da acidi e basi. Tutti i pigmenti bianchi sono inorganici, come il biossido di titanio, commercializzato a partire dal 1918 in sostituzione del bianco di piombo (o biacca), tossico. I pigmenti organici sono quasi sempre forti e brillanti. Le vernici moderne contengono tipicamente una dozzina di ingredienti,

¹²Il lettore interessato può documentarsi, *e.g.*, consultando il libro [72]

classificabili secondo quattro categorie: un pigmento¹³ (che fornisce il colore), un polimero (che funge da “legante”), degli additivi (per migliorare le prestazioni) e un solvente (in cui sono disciolti gli altri componenti e che evapora quando la vernice viene stesa). Di conseguenza, spesso chi formula una vernice utilizza ingredienti dalla composizione ignota e lavora con metodi che lo rendono più affine a un artigiano che a uno scienziato.

In generale, il laboratorio di analisi di un'industria di vernici ha quattro ambiti di interesse - ricerca e sviluppo, controllo qualità, risoluzione di problemi e rispetto delle norme ambientali - e utilizza dunque un numero elevato di tecniche per conoscere la composizione in elementi (fluorescenza a raggi X, assorbimento atomico), avere informazioni sulla struttura molecolare e cristallina (spettroscopia IR, risonanza magnetica nucleare, cromatografia, diffrazione di raggi X) e caratterizzare le proprietà (microscopia ottica ed elettronica, analisi termiche, diffrazione di raggi X, *etc.*). Tra le diverse tecniche analitiche, la spettroscopia nella regione dell'infrarosso, la fluorescenza di raggi X, la microscopia elettronica e la diffrazione di raggi X sono quelle più frequentemente utilizzate. Poiché la maggior parte dei pigmenti viene usata in forma di polveri cristalline, la diffrazione di raggi X da polveri è fondamentale per ottenere informazioni sull'identità della fase cristallina, sulla struttura molecolare e cristallina e sulle dimensioni e la morfologia del particolato.

Analisi qualitative e quantitative *via* diffrazione di raggi X da polveri sono effettuate routinariamente per la risoluzione di un problema tecnico o la valutazione della qualità di un prodotto. A titolo di esempio, si riportano alcuni casi industriali [71].

Primo caso. “Perché cambia il colore di una vernice?” La copertura in metallo di un dispositivo, originariamente di colore verde, è diventata blu dopo un breve periodo di utilizzo. Un'analisi qualitativa della vernice originaria ha evidenziato la presenza di cromato di piombo (PbCrO_4 , giallo) e blu di Prussia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). La vernice *sul dispositivo* conteneva anche cloruro di piombo (PbCl_2 , bianco). Questa evidenza portò alla conclusione che parte del cromato di piombo fosse stato attaccato da fumi acidi (per la presenza di acido cloridrico nell'ambiente) a dare cloruro di piombo, facendo scomparire parte del pigmento giallo e provocando il viraggio del colore verso il blu. Responsabile del cambiamento di colore non era dunque una vernice piuttosto scadente, quanto un ambiente particolarmente aggressivo.

Secondo caso. “La ditta da cui mi rifornisco vende un pigmento di bassa qualità?” La ditta *Sherwin-Williams* produce un pigmento anti-corrosione brevettato chiamato *Moly-White*, molto diffuso in quanto non tossico, efficace e bianco. Un cliente si lamentò del fatto che il pigmento *Moly-White* creasse la formazione di grani nelle sue vernici. Un'analisi qualitativa delle vernici rivelò che i grani erano bentonite (un fillosilicato, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): *Sherwin-Williams* non era dunque responsabile della qualità del prodotto finale.

Terzo caso. A temperatura e pressione ambiente (25 °C, 1 atm), il **biossido di titanio**, il pigmento bianco più utilizzato, è presente in tre forme polimorfiche - rutilo, anatasio e brookite (Figura 6.7). Solo il rutilo è utilizzato come pigmento, perché l'anatasio tende a compattarsi. Le specifiche per il rutilo limitano il contenuto in anatasio al di sotto dello 0,2% in peso. Va da sé che tutti i lotti di rutilo sono sottoposti ad analisi quantitativa per diffrazione da polveri per verificare il rispetto delle specifiche.

¹³La distinzione tra coloranti e pigmenti è tutt'ora oggetto di dibattito. È generalmente accettato che con il termine colorante si intenda una sostanza solubile nel mezzo in cui viene veicolata, mentre con il termine pigmento una sostanza insolubile.

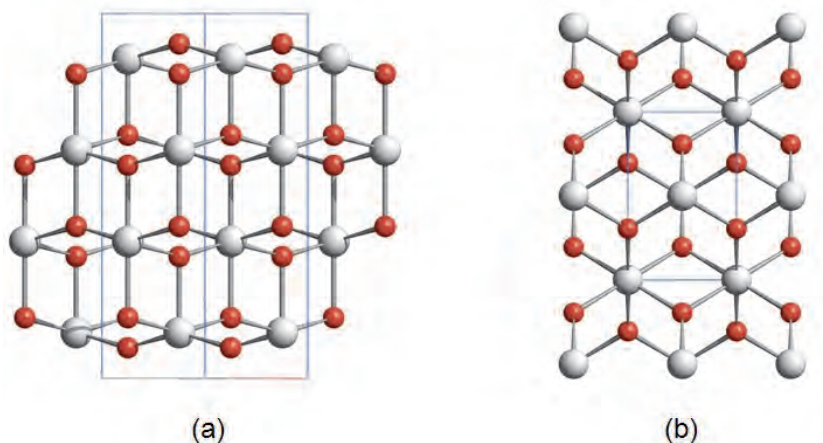


Figura 6.7: a) Rappresentazione di una porzione della struttura cristallina del polimorfo anatasio del biossido di titanio visualizzata lungo la diagonale del piano ab . L'asse verticale corrisponde all'asse cristallografico c (Codice *Inorganic Crystal Structure Database* 93098). b) Rappresentazione di una porzione della struttura cristallina del polimorfo rutilo del biossido di titanio visualizzata lungo l'asse cristallografico a (Codice *Inorganic Crystal Structure Database* 24780). Gli assi orizzontale e verticale corrispondono agli assi cristallografici b e c , rispettivamente. Gli atomi di titanio e ossigeno sono rappresentati in grigio scuro e rosso, rispettivamente. Nonostante in ambo i casi gli atomi di titanio siano esacoordinati e quelli di ossigeno siano tricoordinati, si può notare la diversa disposizione degli atomi nello spazio che dà vita ai due polimorfi.

Quarto caso. Per dimensioni inferiori a 0,1 micrometri, la diffrazione di raggi X da polveri può essere impiegata anche per stimare le dimensioni medie dei cristalliti. Questo tipo di analisi viene eseguita routinariamente perché, in ragione del tipo di pigmento, esiste un intervallo ben definito di dimensioni medie da adottare (per esempio, 0,01-1,00 micrometri per i pigmenti organici e 0,10-5,00 micrometri per quelli inorganici). La distribuzione delle dimensioni dei cristalliti influenza, tra l'altro, l'area superficiale, l'opacità, la sfumatura di colore, la durata e la lucentezza delle vernici: particelle con dimensioni pari alla metà della lunghezza d'onda della luce che le investe conferiscono elevata opacità, mentre particelle con dimensioni prossime a quelle della lunghezza d'onda della luce sono più trasparenti e brillanti.

Un numero non trascurabile di pigmenti e additivi esiste in più forme polimorfiche che, ovviamente, possono differire per densità, durezza, punto di fusione, proprietà ottiche, proprietà meccaniche, colore e opacità. La presenza di forme polimorfiche di pigmenti era già stata evidenziata nel 1950 da G. Susich in un articolo intitolato provvidenzialmente “*Identificazione di coloranti organici mediante diffrazione di raggi X da polveri*” [73]. Una buona fonte di informazioni sui pigmenti è il testo *Color Index*, pubblicato e aggiornato dalla Società dei Tintori e dei Coloristi, che contiene più di cinquemila pigmenti diversi.¹⁴ Tra i composti inorganici si pensi, *e.g.*, al biossido di titanio (TiO_2 , nelle forme già menzionate

¹⁴Si consulti il sito <http://www.sdc.org.uk/>

rutile, anatasio e brookite) o ai silicati di magnesio e alluminio; tra i composti organici, citiamo a titolo di esempio le fasi α e β della **ftalocianina blu** o le fasi α , β e γ del **chinacridone**. Il polimorfismo del chinacridone venne riconosciuto dalla *Du Pont* nel 1955. Attualmente si conoscono tre fasi, α (rossa), β (rossa) e γ (viola), di cui solo la prima e la terza sono usate come pigmenti. Sulla base di piccole variazioni della figura di diffrazione da polveri, nel 1977 si ipotizzò la presenza di un quarto polimorfo, definito γ' [74]. Dopo la determinazione della struttura cristallina della fase γ (Figura 6.8), fu possibile simulare la figura di diffrazione e realizzare che, modulando opportunamente le dimensioni dei cristalliti, la figura di diffrazione simulata era riconducibile a quella acquisita per la ipotetica fase γ' , che pertanto non è una fase differente bensì coincide con la γ [75].

Tutti gli esempi illustrati sottolineano quanto sia importante l'uso della diffrazione di raggi X in tutti i suoi aspetti e quanto possa essere informativa la struttura cristallina.

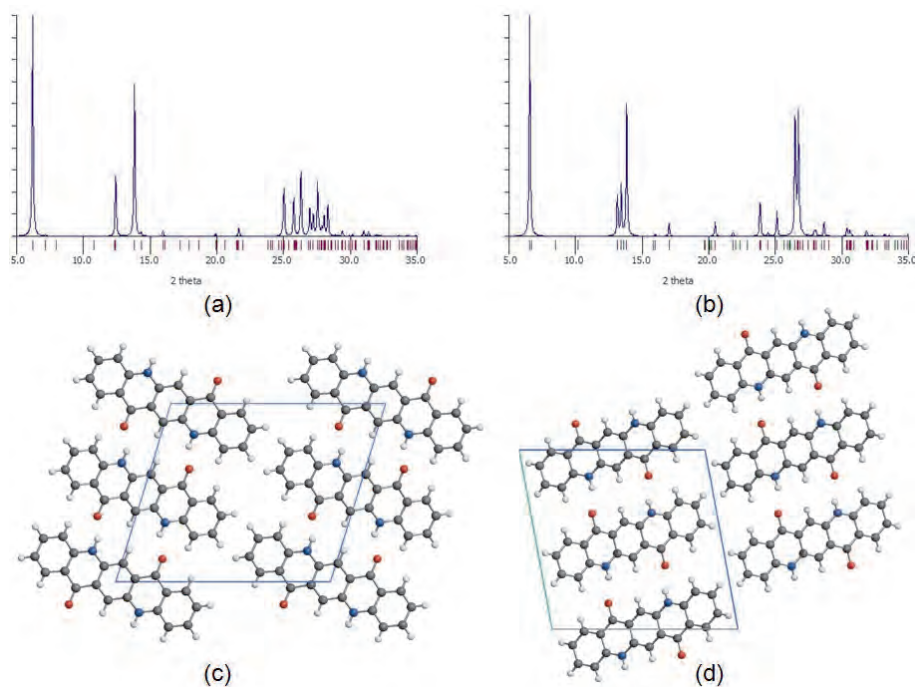


Figura 6.8: In alto: Simulazione delle figure di diffrazione di raggi X da polveri dei polimorfi α (a) e γ (b) del chinacridone, attraverso le quali è possibile distinguere le due sostanze. In basso: Rappresentazione di una porzione delle strutture cristalline dei polimorfi α (c) e γ (d) del chinacridone, visualizzate lungo l'asse cristallografico b (Codici *Cambridge Structural Database* QNACRD03 e QNACRD07, rispettivamente). Gli assi orizzontale e verticale corrispondono, in ambo i casi, agli assi cristallografici a e c , rispettivamente. Gli atomi di carbonio, idrogeno, azoto e ossigeno sono rappresentati in grigio scuro, grigio chiaro, blu e rosso, rispettivamente. Osservando le due strutture cristalline, si nota chiaramente che le molecole di chinacridone si dispongono nello spazio in due modi distinti, dando vita ai due polimorfi.

6.2.3 L'industria dei cementi

Il **cemento Portland** è un ingrediente fondamentale per le imprese di costruzione di tutto il mondo. La qualità del cemento utilizzato per le costruzioni dipende dalle quantità relative delle fasi presenti che sono determinate, almeno in parte, dalle condizioni adottate per la produzione di cemento e *clinker*.¹⁵ La conoscenza delle quantità relative delle fasi è dunque rilevante. Tradizionalmente, queste informazioni venivano ottenute mediante microscopia ottica o analisi chimiche (metodo di Bogue [76]). Entrambi i metodi hanno tuttavia sorgenti intrinseche di errore. Più recentemente, si è affacciata in quest'ambito la diffrazione di raggi X da polveri [77]. Le fasi presenti in quantità maggiore nel *clinker* sono Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Tutte possono essere oggetto di modificazioni chimiche e strutturali a causa dell'incorporazione di ioni estranei. Il grado di incorporazione dipende molto dalle condizioni di produzione ma, in generale, è troppo basso per essere rilevato mediante diffrazione di raggi X, a cui viene preferita la microanalisi. Il cemento *Portland* viene preparato per macinazione del *clinker* con circa il 5% di gesso (solfato di calcio biidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Il calore prodotto durante la macinazione disidrata il gesso almeno in parte e lo converte nelle fasi emiidrata (bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e anidra (anidrite, CaSO_4). Una delle difficoltà maggiori per l'analisi quantitativa mediante diffrazione di raggi X da polveri risiede nel fatto che la fase virtualmente emiidrata presenta in realtà un grado di idratazione che varia da 0,5 a 0,8 con conseguente variazione della struttura cristallina (su cui si basa uno dei metodi di analisi quantitativa). Il problema è aggravato dal fatto che spesso le fasi di solfato di calcio sono componenti minoritarie e non sono avulse da orientazione preferenziale. In linea del tutto generale, le analisi quantitative di un campione di *clinker* possono essere inficiate dal fatto che *i*) si può avere sostituzione degli ioni (si parla di difetti sostituzionali), che inficia sia le posizioni, sia le intensità dei picchi; *ii*) c'è una variabilità notevole del grado di cristallinità, che può influenzare la larghezza e la forma dei picchi, quindi il loro grado di sovrapposizione; *iii*) è frequente che si abbia orientazione preferenziale.

6.2.4 Lo studio e la salvaguardia del patrimonio artistico e culturale

Le tecniche basate sulla diffrazione di raggi X da cristallo singolo o da polveri sono strumenti sostanziali per l'**archeometria** e per la conservazione dei **beni culturali**, in quanto forniscono informazioni essenziali per lo studio e la salvaguardia del patrimonio artistico e culturale. L'applicazione della diffrazione di raggi X in questo ambito spazia dalla caratterizzazione di manufatti archeologici e di opere d'arte, alla loro diagnostica e conservazione, e si propone di individuare informazioni come la data di produzione, il luogo di origine, la storia, la stabilità e il grado di deterioramento di un reperto. Le analisi necessarie allo scopo variano dall'identificazione delle fasi presenti alla loro quantificazione, alla determinazione della loro struttura molecolare e cristallina, allo studio della difettualità dei loro cristalli. Tra i materiali più comunemente oggetto d'indagine in quest'ambito citiamo a titolo di

¹⁵ Il *clinker* è il materiale base per la produzione del cemento e si ottiene per lavorazione di minerali contenenti biossido di silicio, SiO_2 , ossido di magnesio, MgO , ossido di alluminio, Al_2O_3 e ossido di ferro(III), Fe_2O_3 . La lavorazione porta alla formazione dei silicati tricalcico (Ca_3SiO_5) e bicalcico (Ca_2SiO_4). La parte rimanente contiene ossido di alluminio, principalmente sotto forma di alluminato tricalcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), ossido di ferro, principalmente sotto forma di ferrito alluminato tetracalcico ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) e altri ossidi.

esempio minerali, rocce, pigmenti, pietre preziose, materiali utilizzati a fini conservativi e prodotti di corrosione o di inclusione di metalli, rocce, ceramiche, vetri e smalti. A prova della sua rilevanza in questo settore, è possibile imbattersi nella diffrazione di raggi X nel sito web del Museo Britannico,¹⁶ nella sezione dedicata alle tecniche utilizzate ai fini della conservazione.

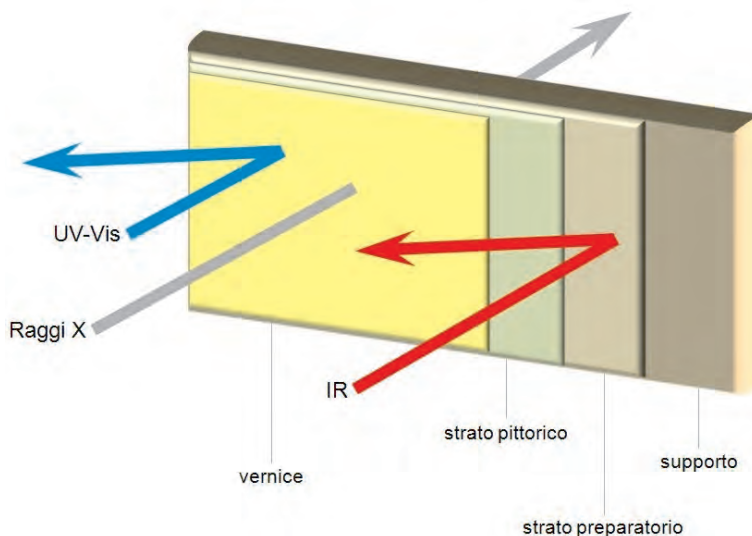


Figura 6.9: Gli strati di un dipinto, a diversa profondità, possono essere studiati con radiazioni di lunghezza d'onda diversa: lo strato di vernice superficiale può essere indagato mediante radiazione nella regione dell'ultravioletto e nel visibile; lo strato preparatorio può essere analizzato mediante radiazione nella regione dell'infrarosso; infine, mediante i raggi X è possibile ottenere una radiografia.

In presenza di prodotti di sintesi da laboratorio o da processo industriale l'identificazione delle fasi cristalline da dati di diffrazione da polveri è sovente immediata. Al contrario, il materiale di cui si compone un'opera d'arte o un reperto può essere di origine naturale o sintetico e, indipendentemente da ciò, può essere stato alterato, contaminato o degradato dall'intervento umano o della natura. Molto frequentemente si tratta di miscele di più fasi, la cui identificazione può costituire una sfida notevole. Un primo approccio all'analisi è l'utilizzo di radiazione di lunghezza d'onda specifica per acquisire immagini a profondità diverse: radiazione nella regione dell'ultravioletto e nel visibile per ottenere un'immagine superficiale, radiazione nell'infrarosso per ottenere un'immagine a profondità maggiore, radiazione X per effettuare una radiografia (Figura 6.9). Questi metodi, che precedono qualunque altro tipo di analisi, sono non distruttivi in senso stretto, in quanto non richiedono il prelievo di materiale dall'opera d'arte o dal manufatto da studiare. Diffrazione e fluorescenza di raggi X e microscopie elettroniche, al contrario, che analizzano in modo puntuale aree limitate, pur non distruggendo il campione analizzato,¹⁷ necessitano che

¹⁶www.britishmuseum.org.

¹⁷A meno che non sia sensibile alla radiazione che lo colpisce.

questo venga prelevato dall'oggetto in esame, a meno che non si tratti di un oggetto di dimensioni tali da poter essere analizzato tal quale: quindi per un archeologo o un curatore di museo sono da considerarsi distruttive.

La diffrazione di raggi X da polveri viene impiegata soprattutto per analisi qualitative, quantitative e delle proprietà microstrutturali. I pigmenti utilizzati nei dipinti sono meno di un centinaio [78, 79]. Per esempio, il dipinto di Jacopo Landini (detto Jacopo del Casentino) *Vergine con bambino* (1340) è stato analizzato mediante diffrazione e fluorescenza di raggi X per identificare i pigmenti utilizzati per la veste, gli ornamenti e l'incarnato [80]. Per avere informazioni sulla composizione chimica il dipinto venne sottoposto a fluorescenza di raggi X con uno strumento portatile: vennero osservati rame (nelle porzioni di colore blu), mercurio (nelle aree rosse) e piombo (in diverse zone). Questi elementi suggerirono la presenza di bianco di piombo (o biacca, $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_3$) e rosso vermiglio (o cinabro, HgS), ma non diedero informazioni conclusive sul pigmento blu. Una porzione molto piccola del dipinto venne rimossa da zone di colore blu (il vestito), rosso e giallo (la bordatura del vestito) e dall'incarnato della Madonna. L'analisi qualitativa mediante diffrazione di raggi X da polveri portò alla luce azzurrite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e bianco di piombo nelle vesti, rosso vermiglio negli ornamenti rossi, giallo di stagno-piombo (stannato di piombo, PbSnO_3) in quelli gialli e bianco di piombo e silicati di ferro per l'incarnato.

Il salone blu (o salone cinese) all'interno dello Schloß Schönbrunn a Vienna, in Austria, è tappezzato da carta da parati cinese installata nel XVIII secolo. Ogni striscia della carta da parati ha tre motivi decorativi allineati verticalmente.¹⁸ Campioni dei diversi colori sono stati raccolti e analizzati mediante fluorescenza e diffrazione di raggi X, rivelando la presenza di bianco di piombo, azzurrite e malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) come pigmenti bianco, blu e verde, rispettivamente, e di rosso vermiglio e bianco di piombo, in miscela, nelle parti di colore rosso [82]. Le parti di colore rosso esposte alla luce diretta erano scolorite, fenomeno che non è tipico del rosso vermiglio. Un'analisi più approfondita dei diversi strati depositi sulla carta ha rivelato un primo strato di bianco di piombo seguito da uno di rosso vermiglio mescolato al bianco di piombo, a sua volta ricoperto da uno strato di diversi micrometri di rosso di robbia,¹⁹ che conferisce la brillantezza che si può ancora ammirare nelle porzioni non colpite dalla luce diretta ma che si degrada per esposizione diretta.

Molti oggetti antichi sono coperti da prodotti di corrosione che possono essere ricondotti alla produzione del manufatto, se questo è stato deliberatamente patinato, oppure possono essere il risultato dell'aggressione da parte di agenti atmosferici. Spesso si tratta del risultato di più processi contemporanei o successivi di corrosione che danno luogo a un materiale composito, generalmente insolubile. Identificare (anche mediante diffrazione di raggi X da polveri) i prodotti di corrosione è vitale non solo per capire come provvedere alla loro eliminazione, ma anche in quanto possono fornire informazioni rilevanti sulla storia e sulla conservazione di un manufatto. Gli oggetti in ferro sono molto spesso ricoperti da goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$, giallo), akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$, rosso-marrone), lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$, giallo-arancio), ematite (Fe_2O_3 , rosso) e magnetite (Fe_3O_4 , nero). Le vetrate

¹⁸Per una trattazione sugli elementi di simmetria riconoscibili in una sequenza di strisce di carta da parati affiancate lungo una parete, si rimanda al Capitolo 2 e al Capitolo 9 del testo [81]. Il testo di G. Glaeser e K. Polthier contiene ricche descrizioni riguardanti i poliedri, le serie di Fourier, la simmetria, l'impacchettamento nello spazio e altri argomenti attinenti la cristallografia.

¹⁹Il rosso di robbia è un colorante naturale estratto dalle radici di una pianta del genere *Rubia*, la *Rubia tinctorum*.

decorative delle chiese, formate da pezzi di vetro colorati mediante il drogaggio con ossidi metallici, sono un altro esempio classico di manufatto soggetto a deterioramento, soprattutto in superficie, ad opera degli agenti atmosferici (Figura 6.10). Il deterioramento è più o meno rapido in ragione della composizione chimica del vetro. Per esempio, studi sistematici condotti in tutta Europa [80] hanno evidenziato che a nord delle Alpi, nei periodi Romanico e Gotico, le vetrate sono state prodotte miscelando in proporzioni opportune potassa (carbonato di potassio, K_2CO_3), silice (biossido di silicio, SiO_2), gesso e ceneri di faggio o felce. Tali vetrate sono meno durature di quelle che contengono soda (carbonato di sodio, Na_2CO_3) e, come dimostrato *via* diffrazione di raggi X, la crosta che si forma superficialmente contiene gesso e/o singenite ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) come materiali cristallini.



Figura 6.10: Una vetrata della cattedrale di León, in Spagna, che mostra segni evidenti di corrosione, fenomeno che può essere studiato anche mediante diffrazione di raggi X da polveri. Immagine riprodotta per gentile concessione di María Ángeles Villegas e contenuta nella sua pubblicazione “Degradación y conservación de vidrieras medievales” apparsa il 31 maggio 2011 nella rivista Interempresas.

Un altro caso tipico di deterioramento coinvolge i dipinti: “Perché il cielo di una pittura murale di epoca medievale originariamente azzurro è diventato verde?” [80] Una microanalisi con un microscopio elettronico a scansione ha rivelato la presenza di rame (compatibile con l’azzurrite, il pigmento usato per il colore del cielo), calcio e cloro. L’analisi *via* diffrazione di raggi X da polveri ha identificato azzurrite, calcite (un polimorfo del carbonato di calcio, $CaCO_3$, bianco) e atacamite (idrossicloruro di rame, $Cu_2Cl(OH)_3$, verde). La presenza di cloro è significativa laddove il colore è cambiato da azzurro a verde. Qual è l’origine del cloro? Consultando gli archivi, si è scoperto che i lavori di conservazione dei dipinti murari comprendevano un trattamento anti-muffa con ipoclorito di sodio ($NaOCl$). Tale trattamento è sicuramente efficace contro la muffa; tuttavia, ambienti particolarmente umidi portano alla riduzione dello ione ipoclorito a ione cloruro e alla conseguente reazione di quest’ultimo con il carbonato di rame dell’azzurrite a dare l’atacamite.

Oltre a deterioramento, manufatti e opere d'arte possono essere oggetto di inquinamento. Un caso emblematico in questo senso è quello che riguarda la formazione di cristalli su alcuni manufatti tra loro molto diversi (in pelle, in arenaria, in legno, in terracotta) del Museo Glenbow a Calgary, in Canada [83]. L'identificazione dei cristalli, effettuata mediante diffrazione di raggi X da polveri, rivelò che si trattava invariabilmente del sale cloridrato di cicloesilammina. La cicloesilammina, così come la morfolina e il dietilamminoetanolo, vengono comunemente utilizzati come inibitori di corrosione nei sistemi industriali di riscaldamento e umidificazione. In effetti, i tre composti organici erano tutti impiegati nel sistema di umidificazione del Museo. La cicloesilammina è una base più forte della morfolina e ha tendenza a reagire per prima in presenza di acidi: questo spiega perché si sia formato solo il suo sale. Gli ioni cloruro potevano provenire dai materiali dei manufatti, acidi di per sé, oppure da agenti inquinanti esterni.

Nell'ambito dei beni culturali, l'analisi qualitativa *via* diffrazione di raggi X da polveri non serve solo all'identificazione dei prodotti di processi di deterioramento e corrosione. Accanto a tecniche complementari, può essere adottata anche per rispondere alla domanda: "È un falso?" L'occhio esperto del curatore di un museo o di un collezionista può identificare un falso con una certa dimestichezza. Tuttavia, esistono casi in cui si rendono necessarie analisi *ad hoc*. Un esempio chiarificatore in questo senso coinvolge un dipinto potenzialmente attribuibile a Peter Bruegel il Giovane, vissuto dal 1564 al 1638 [80]. Una microanalisi eseguita mediante un microscopio elettronico a scansione su un campione del dipinto contenente pigmenti bianchi e gialli ha evidenziato la presenza degli elementi piombo, antimonio e zinco. L'analisi qualitativa *via* diffrazione di raggi X da polveri sullo stesso campione ha consentito l'identificazione dei pigmenti giallo Napoli (antimoniato di piombo, $Pb_3(SbO_4)_2$) e bianco di zinco (ossido di zinco, ZnO), in accordo con la presenza dei tre elementi citati. Mentre gesso e bianco di piombo sono stati utilizzati come pigmenti bianchi sin dall'antichità, il bianco di zinco venne descritto per la prima volta da Guyton de Morveau nel 1782 e venne prodotto da *Windsor & Newton* solo a partire dal 1834. D'altro canto, il giallo Napoli fu scoperto solo durante la seconda metà del XVII secolo. Considerando il periodo in cui è vissuto Bruegel il Giovane e la data di comparsa dei pigmenti rinvenuti nel dipinto, non vi è dubbio che si tratti di un falso. Questo esempio sottolinea come sia importante acquisire informazioni su quando siano stati utilizzati per la prima volta o dismessi dei materiali.

Per le stesse ragioni esposte in precedenza per l'analisi qualitativa, anche l'analisi quantitativa può rivelarsi complessa. Tipicamente, la quantificazione delle fasi viene perseguita per ottenere informazioni circa i processi e le tecniche di produzione, la provenienza dei materiali e lo stato di degradazione dell'oggetto.

Per lo studio del processo di produzione di un oggetto, la diffrazione di raggi X da polveri può essere d'aiuto anche mediante un'altra tipologia di analisi. Come sottolineato nella sezione dedicata all'industria farmaceutica, la morfologia dei cristalliti o il percorso termomeccanico subito dal campione possono favorire il fenomeno dell'orientazione preferenziale. Studiare se esiste e in che misura l'orientazione preferenziale può fornire informazioni importanti sulle tecniche adottate per la produzione di un manufatto. Per esempio, l'elevata iso-orientazione dei cristalliti in un'ascia in rame rinvenuta a Castelrotto (Bolzano) e conservata presso il Museo Archeologico dell'Alto Adige ha fatto ipotizzare che l'oggetto sia stato plasmato in uno stampo bivalve e lasciato raffreddare molto lentamente [84].

Meno frequente è la necessità di conoscere la struttura cristallina dei materiali di un

bene culturale. Vi sono tuttavia casi particolari in cui la conoscenza della disposizione periodica degli atomi può essere di supporto per la comprensione delle proprietà chimico-fisiche del materiale. I pigmenti dei quadri e degli affreschi sono un esempio calzante, in quanto richiedono spesso la determinazione della struttura per comprendere, *e.g.*, il meccanismo di colorazione.

In ultimo, vale la pena sottolineare che, sebbene prelevare quantità significative di prodotti di corrosione o di degradazione da opere d'arte o da reperti non costituisca un problema, in quanto tali contaminanti verrebbero comunque rimossi, il prelievo di materiale originale e quindi unico è sicuramente più delicato. Talvolta è necessario lavorare con pochi microgrammi e può essere opportuno utilizzare i diffrattometri da laboratorio solo per misure preliminari e ricorrere poi alla potenza della luce di sincrotrone per acquisire dati di qualità elevata. La luce di sincrotrone può essere utilizzata con successo con diversi obiettivi, dall'identificazione di pigmenti in campioni molto piccoli, alla datazione di capelli e peli umani o animali; può essere infatti focalizzata a dare un pennello micrometrico, consentendo così di fronteggiare l'estrema eterogeneità dei materiali di cui si compongono i beni culturali [85, 86]. In presenza di pochi cristalliti di materiale è possibile utilizzare degli strumenti *ad hoc*, come la **camera di Gandolfi** o il **microdiffrattometro**, che consentono, rispettivamente, l'acquisizione della figura di diffrazione su di una pellicola o digitalizzata. Nell'impossibilità di prelevare un campione del materiale da studiare è altresì possibile effettuare misurazioni *in situ* mediante **strumentazione portatile**. Infine, come già accennato nella Sezione dedicata all'industria farmaceutica, mediante l'impiego di specchi di Göbel è possibile analizzare interi manufatti, senza effettuare campionamenti o trattamenti preparatori del campione, a patto che entrino nello spazio previsto per l'alloggiamento del campione. A titolo di esempio, citiamo qui lo studio dei processi di alterazione superficiale di manufatti tra loro molto diversi, come un chiodo e un rivetto del portico localizzato lungo la facciata settentrionale della cattedrale di Cordoba in Spagna [87]. Lo studio ha rivelato che il rivetto è in bronzo e che in superficie si sono formati weddellite (ossalato di calcio biidrato, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), atacamite e gesso; il chiodo è in ferro e in superficie si sono formati goethite, lepidocrocite e un altro polimorfo di $\text{FeO}(\text{OH})$. Alla luce dei risultati ottenuti, è possibile scegliere i metodi più adeguati per la restaurazione dei manufatti citati.

6.2.5 L'ambito mineralogico

Rocce, terreni, sedimenti e precipitati sono esempi di materiali contenenti **minerali**. Da cosa sono composti? Quando e in quali condizioni si sono formati? Queste sono alcune tra le numerose domande a cui i geologi e i mineralogisti si propongono di rispondere. Tra le tecniche analitiche a cui si ricorre per lo studio dei minerali, accanto alla microscopia ottica e alle microscopie elettroniche c'è la diffrazione di raggi X. Non è una coincidenza che i mineralogisti siano stati tra i primi a sviluppare e promuovere la cristallografia a raggi X subito dopo la sua nascita.

Attualmente, si conoscono più di 4900 specie minerali, di cui più di 4660 sono state approvate dalla Associazione Mineralogica Internazionale. Oltre il 75% della crosta terrestre si compone di silicio e ossigeno: non deve dunque stupire che più del 90% della crosta terrestre sia formato da **silicati** e che uno dei primi successi della cristallografia a raggi X fu la classificazione strutturale dei silicati ad opera di W. L. Bragg (vedasi Sezione 4.7). I primi approcci allo studio sistematico dei minerali, ovviamente, predatano l'avvento della

diffrazione di raggi X. Una delle due classificazioni dei minerali più utilizzate ancora oggi, basate sulla composizione chimica, è il *Sistema mineralogico* introdotto nel 1837 dallo statunitense James Dwight Dana, un geologo molto affermato all'epoca. L'ottava edizione di questa classificazione data 1997. Un'altra classificazione molto diffusa è quella proposta dal mineralogista tedesco Karl Hugo Strunz nel 1941 nelle sue *Tavole mineralogiche* e continuamente aggiornata. L'edizione più recente, la nona, è stata pubblicata nel 2001 ad opera di Strunz e di Ernest Henry Nickel.²⁰ In generale, prima dell'avvento della cristallografia a raggi X, i minerali erano oggetto di classificazione sulla base delle loro proprietà chimico-fisiche, quali composizione chimica, colore, peso specifico, durezza, sfaldatura, abito cristallino. Sebbene possa apparire bizzarro, i pionieri della classificazione dei minerali cercavano di rispondere a domande come: "Ha sapore?" (come il cloruro di sodio), "Ha odore?" (come un solfuro), "È fluorescente?" (come la scheelite), "È radioattivo?" (come l'uraninite), "Ha comportamento magnetico?" (come la magnetite), "Si scioglie in acido cloridrico diluito con effervescenza?" (come la calcite).

Oggi giorno, la diffrazione di raggi X da polveri viene utilizzata per l'identificazione dei minerali presenti in un campione, per la loro quantificazione e, assieme alla diffrazione da cristallo singolo, per la determinazione della struttura cristallina. Altre informazioni che si possono derivare sono la deviazione dalla composizione ideale (ovvero la presenza di un elemento chimico in sostituzione di un altro, dalle caratteristiche chimiche comparabili), il grado di difettualità (che può essere informativo sulla temperatura e/o la pressione di formazione) e il grado di idratazione (per minerali che contengono acqua nella loro struttura). Nel seguito, proponiamo qualche esempio concreto.

L'analisi dei minerali via diffrazione di raggi X fornisce parte dei dati necessari alla caratterizzazione dei depositi di minerali durante gli studi sistematici sulle risorse minerarie. Inoltre, poiché i minerali si formano in intervalli precisi di temperatura e pressione, la loro identificazione, comprensiva dei minerali ottenuti per alterazione idrotermale, fornisce evidenze per dedurre le condizioni in cui si sono formati i depositi di minerali e in cui, in molti casi, sono stati successivamente alterati.

Il contenuto in minerali dei terreni viene monitorato routinariamente a causa della loro influenza sulla genesi e sul comportamento del terreno. I terreni contengono minerali primari, formatisi dal magma, che forniscono informazioni sul materiale originario da cui sono derivati e sulla sua provenienza, uniformità e grado di deterioramento. I terreni contengono anche minerali secondari, formatisi durante i processi di deterioramento. I minerali possono avere aspetti strutturali che influenzano le proprietà chimico-fisiche dei terreni. Per esempio, alcuni fillosilicati sono definiti espansibili, in quanto hanno strutture cristalline a strati che possono espandersi notevolmente lungo la direzione ortogonale agli strati per ingresso, nello spazio interstrato, di ospiti come molecole di acqua o cationi (Figura 6.11). In presenza di un solo minerale, l'identificazione è sovente immediata, anche se in alcuni casi sono necessari dati complementari come la composizione chimica o il comportamento termico. Ovviamente, miscele di minerali possono dare figure di diffrazione molto complesse, che rappresentano una sfida notevole in quanto ad analisi qualitativa. Nel caso dei terreni, i minerali che è possibile incontrare sono un numero limitato e tendono a segregarsi in ragione delle dimensioni del particolato. Normalmente, chi analizza terreni acquisisce una certa familiarità con i minerali potenzialmente rinvenibili in un terreno,

²⁰Maggiori informazioni in merito alla classificazione dei minerali possono essere rinvenute al sito web <http://webmineral.com>.

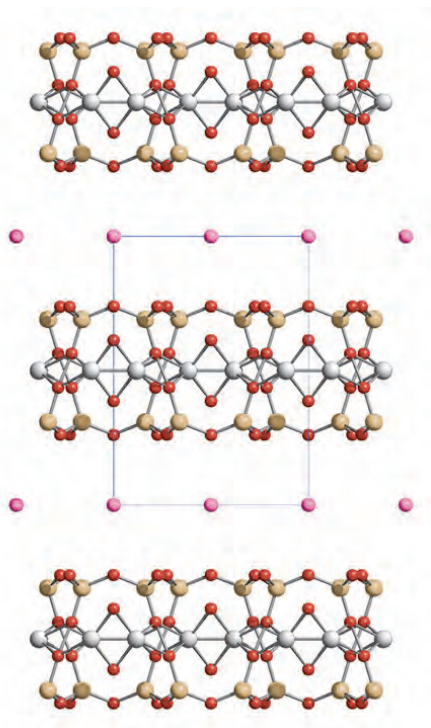


Figura 6.11: Rappresentazione di una porzione della struttura cristallina del fillosilicato montmorillonite di litio, visualizzata lungo l'asse cristallografico a (Codice *Inorganic Crystal Structure Database* 159274). Gli assi orizzontale e verticale sono, rispettivamente, gli assi cristallografici b e c . Gli atomi di alluminio, litio, ossigeno e silicio sono rappresentati in colore grigio, fucsia, rosso e marrone, rispettivamente. Si può apprezzare la presenza di strati bidimensionali entro i quali trovano alloggio cationi litio ospiti.

anche in funzione dell'ambiente circostante. Oltre alle analisi qualitative, la diffrazione di raggi X può essere impiegata per quantificare i minerali. I risultati sono in realtà semi-quantitativi, in quanto diversi limiti inficiano l'analisi: il grado di cristallinità limitato che possono avere i minerali, la presenza di orientazione preferenziale o la sedimentazione differenziale che può aver luogo durante la deposizione del campione sul porta-campione.

6.2.6 L'ambito forense

Sono numerose le tecniche con cui vengono attualmente analizzate le tracce rinvenute sul **luogo di un crimine**. In linea del tutto generale, i metodi di indagine adottati in ambito forense devono fornire informazioni sulle proprietà chimiche e fisiche del materiale in esame mediante risultati affidabili e accurati. La scelta del metodo di analisi è ovviamente influenzata dalla natura, dallo stato fisico e dalla quantità della traccia da analizzare, nonché dalla tipologia di informazione che si vuole ottenere. La diffrazione di raggi X da polveri viene tipicamente impiegata per identificare una sostanza (o i componenti di una miscela), oppure per comparare due o più campioni e valutare se hanno la stessa origine. Non è invece comune che vengano svolte indagini da cristallo singolo, in quanto è raro che si sia interessati alla struttura cristallina del materiale. Naturalmente, il materiale da analizzare deve essere cristallino, ovvero deve restituire un profilo di diffrazione che possa svolgere il ruolo di impronta digitale, da utilizzare per l'identificazione per confronto con quanto presente nelle banche dati.

Mentre in un'industria o in un laboratorio di ricerca accademico ci si concentra e ci si specializza normalmente su una data classe di materiali, in ambito forense è opportuna una maggiore versatilità, in quanto può rendersi necessario spaziare su classi diverse, *e.g.* vernici, materiali da costruzione, minerali, ceramiche, metalli, leghe, esplosivi, pietre preziose, campioni di terreno, farmaci, droghe, cosmetici, pigmenti, carta, plastiche, saponi, detergenti.

Quale esempio dell'applicazione della diffrazione di raggi X in ambito forense si riportano nel seguito due dei casi narrati da David F. Rendle, membro del Servizio Scientifico Forense di Londra, in *La diffrazione di raggi X nella scienza forense* [88, 89]: il primo riguarda l'uso della diffrazione da polveri per l'identificazione di una fase, mentre il secondo evidenzia l'importanza della comparazione di due campioni.

Primo caso. Una piccola società specializzata nella produzione di leghe leggere una notte subisce il furto di una partita di una lega, custodita sotto chiave in magazzino. Non vengono rilevati segni di effrazione e si ritiene pertanto che il furto sia stato compiuto o commissionato da qualcuno che abbia accesso alle chiavi del magazzino. Solo i tre dirigenti della società hanno questo requisito: viene loro richiesto di consegnare le proprie chiavi per effettuarvi delle indagini. Un'analisi preliminare delle chiavi rivela la presenza di tracce di una sostanza di colore bianco su una delle tre. La sostanza, analizzata mediante diffrazione da polveri, risulta essere aragonite, un polimorfo del carbonato di calcio. Le dichiarazioni degli altri due dirigenti fanno concentrare i sospetti sul possessore di questa chiave, che viene interrogato e la cui abitazione viene perquisita. La perquisizione porta alla luce un osso di seppia, composto di sola aragonite, che il dirigente dichiara servire al suo pappagallo per affilare il becco. Sebbene ciò possa corrispondere al vero, l'uomo ha ragionevolmente usato l'osso di seppia anche per prendere un calco della chiave da consegnare al complice. La consistenza dell'osso di seppia è eccellente per prendere calchi dettagliati di oggetti dalla forma irregolare, come appunto una chiave.

Secondo caso. Un operaio al lavoro presso un'officina di riparazioni di un cantiere navale lungo le rive del Tamigi assiste alla consegna dell'elica di un rimorchiatore a un'officina adiacente affinché venga riparata. Decide di impossessarsi dell'elica per venderla come rottame: il suo piano prevede l'ingresso nell'officina concorrente durante la notte, la riduzione dell'elica²¹ in pezzi mediante una sega a gasolio, il caricamento dei pezzi sul suo furgone e la fuga. Il gasolio non è (s)fortunatamente sufficiente a portare a termine il lavoro e l'operaio lascia il luogo del delitto senza il bottino. Il rumore della sega attrae l'attenzione di un passante che prende il numero di targa del veicolo e lo comunica alla polizia. I poliziotti trovano l'uomo a casa pochi minuti dopo, ricoperto da una polvere sottile. Un primo confronto mediante diffrazione da polveri tra tale polvere e un campione di riferimento prelevato dall'elica lascia gli investigatori perplessi: la polvere rinvenuta sul sospetto è una miscela delle fasi cristalline α e β della lega, ma con un rapporto in massa diverso rispetto a quello dell'ottone dell'elica. L'impasse viene superato quando si realizza che le temperature elevate (300-400 °C) a cui è stato sottoposto l'ottone durante il taglio con la sega hanno alterato la composizione della miscela ($\alpha + \beta$) a favore della fase β . In effetti, scaldando il campione di riferimento oltre i 400 °C, si ottiene il rapporto $\alpha:\beta$ che caratterizza la polvere prelevata sul sospettato.

²¹Un oggetto in ottone del peso di circa 950 kg e del diametro di circa 1,5 m.

6.2.7 I laboratori di una Dogana

La diffrazione di raggi X da polveri trova impiego anche presso i laboratori della **Dogana**, che hanno il compito di identificare e classificare i beni che vengono importati, in modo da potervi associare le imposte doganali adeguate, di interdire qualunque bene illegale e di verificare che i beni che passano il confine non violino brevetti o marchi registrati. Come esempio, si descrivono nel seguito le attività del Servizio Doganale degli Stati Uniti [90]. Tutti i beni importati negli Stati Uniti sono classificati secondo le categorie elencate in un documento conosciuto come Tariffario Armonizzato degli Stati Uniti. La classificazione ha ormai respiro internazionale, anche se lo stesso bene può essere oggetto di imposte diverse in stati distinti. Data l'enorme varietà di beni importati negli Stati Uniti, il servizio doganale deve appoggiarsi a dei laboratori dislocati sul territorio che assistano nell'identificazione dei beni. La maggior parte del personale dei laboratori è composta da chimici. Beni tipicamente indagati sono droghe illecite, materiali grezzi come oli, minerali, metalli, composti chimici, plastiche, tessuti e gli innumerevoli prodotti finiti che ne possono derivare.

Il lavoro analitico condotto in questi laboratori ha generalmente carattere confermativo, ovvero è atto a confermare quanto dichiarato dall'importatore nella documentazione accompagnatoria. Agli analisti viene richiesto di documentare accuratamente tutto ciò che effettuano per analizzare un campione e di citare la letteratura scientifica che hanno consultato. Il primo passo dell'analisi è sempre un esame visivo: se si tratta di un prodotto finito, normalmente si procede scattando delle fotografie. Il passo successivo è la scelta dei metodi analitici che devono essere adottati per determinare la composizione del campione. I laboratori della Dogana si basano sia su procedure standardizzate messe a punto da enti come la Società Americana per le Prove e i Materiali o l'Associazione Ufficiale dei Chimici Analitici, sia su procedure sviluppate *in loco*. I laboratori della Dogana posseggono diversi macchinari per l'identificazione dei campioni, tra cui cromatografi, spettrometri nella regione dell'infrarosso (IR) o per risonanza magnetica nucleare, strumenti per fluorescenza a raggi X, per assorbimento atomico e per diffrazione di raggi X da polveri, microscopi ottici ed elettronici. I cromatografi, gli spettrometri e i diffrattometri da polveri danno informazioni sulla struttura molecolare (nel caso dei diffrattometri anche sulla struttura cristallina), permettendo in questo modo l'identificazione del campione in esame. A parità di livello di sofisticazione, lo spettrometro IR è sicuramente lo strumento meno costoso tra quelli citati e, assieme al diffrattometro da polveri, può essere utilizzato su una gamma molto ampia di campioni. Tipicamente, miscele di composti organici che posso essere facilmente portati in fase liquida vengono analizzate mediante cromatografia, risonanza magnetica nucleare o spettroscopia IR. Gli spettri restituiti da queste tre tecniche sono di solito sufficientemente unici da consentire l'identificazione dei composti organici. La diffrazione di raggi X da polveri, invece, viene comunemente utilizzata per l'identificazione di minerali, prodotti ceramici e altre sostanze inorganiche cristalline.

Le pietre da costruzione sono il gruppo di materiali più analizzato mediante diffrazione di raggi X da polveri. Dopo l'esame visivo, una porzione congrua viene utilizzata per l'acquisizione di una figura di diffrazione da polveri e il successivo riconoscimento delle fasi minerali presenti. Un'altra porzione viene utilizzata per l'analisi petrografica, per differenziare, *e.g.*, tra marmo e calcare. Dopo le pietre da costruzione, le ceramiche e i vetri sono il gruppo di materiali più importato e quindi più analizzato con la diffrazione di raggi X da polveri. Per esempio, nel caso di materiali dichiarati refrattari, la diffrazione serve sia per l'identificazione delle fasi e quindi per prevedere ciò che succede quando

il materiale viene sottoposto alle prove termiche obbligatorie per i materiali dichiarati refrattari, sia per aiutare nella classificazione del tipo di materiale refrattario. Ci sono materiali che all'apparenza sembrano vetri, ma che in realtà sono cristallini. Esempi di ciò sono il quarzo sintetico o gli ossidi di alluminio e di magnesio. In questi casi l'analisi qualitativa è importante in quanto questi materiali vanno classificati come pietre preziose sintetiche, con delle imposte doganali precise.

Oltre alle analisi routinarie su classi di materiali molto diffuse, i laboratori della Dogana si trovano spesso a dover analizzare materiali *una tantum*. Per esempio, una roccia rosso-arancio, facente parte di una grossa importazione di ciò che venne presentato alla Dogana come medicinale cinese. L'importatore lo aveva dichiarato come pianta dai poteri medicinali. L'analisi *via* diffrazione di raggi X da polveri evidenziò che si trattava di un solfuro di arsenico, As_4S_4 . Alla luce di ciò, l'intero carico venne bloccato e l'importatore perseguito.

Dagli esempi di cui sopra, si comprende che per i laboratori della Dogana statunitense, e più in generale per i laboratori di tutte le Dogane, la diffrazione di raggi X da polveri risulta uno strumento insostituibile per la conferma veloce della natura dei beni in transito attraverso la frontiera.

6.2.8 Il pianeta Marte

Marte è mai stato abitato? Il *rover* ribattezzato *Curiosity* e atterrato su Marte il 6 agosto 2012 è stato progettato per rispondere anche a questa domanda, ovvero per stabilire se su Marte vi sia mai stato un ambiente favorevole ad ospitare forme di vita.²² Allo scopo, *Curiosity* si avvale di diversi strumenti, tra cui *CheMin* (*Chemistry and Mineralogy Instrument*, Strumento per la Chimica e la Mineralogia), progettato da David Blake, ricercatore presso il Centro di Ricerca della NASA ad Ames. *CheMin* ha il compito di caratterizzare la geologia e la geochimica del pianeta, identificare e quantificare i diversi minerali ivi presenti e interpretare i processi che hanno formato e modificato le rocce. Allo scopo, è in grado di penetrare nelle rocce o nel terreno, raccogliere la polvere risultante, setacciarla e disporla su di un porta-campione per misure di diffrazione e di fluorescenza di raggi X da polveri, in modo molto simile a quanto avviene in un laboratorio terrestre. È poi in grado di trattare i dati acquisiti per individuare i composti presenti nel campione prelevato e per quantificarli. Ormai routinaria sulla terra, è la prima volta che la diffrazione di raggi X atterra su di un altro pianeta.

Lo studio dei minerali presenti su Marte è di estrema importanza, in quanto sono indicativi delle condizioni (di temperatura, pressione e tipologia di atmosfera, per esempio) presenti sul pianeta quando si formarono. I minerali potrebbero dunque suggerire se nel passato del pianeta vi fossero le condizioni per ospitare una forma di vita.

Il 17 ottobre 2012, presso Rocknest, *Curiosity* ha condotto la prima analisi via diffrazione di raggi X su di un campione di terreno marziano. L'analisi ha rivelato la presenza di diversi minerali, tra i quali feldspato, pirosseno e olivina, nonché di materiale amorfo. I minerali rinvenuti suggeriscono che il terreno marziano analizzato sia simile al terreno basaltico dei vulcani hawaiani. In effetti, olivina e pirosseno si formano quando la lava solidifica.

²²Per ulteriori informazioni in merito si consulti il sito della Nasa all'indirizzo <http://mars.jpl.nasa.gov/msl/mission/instruments>.

Capitolo 7

Come crescono i cristalli?

(M. Moret)

7.1 Le forme dei cristalli

Il cristallo di rocca si forma da una particolare acqua fredda di colore quasi nero.

Quando dall'aria viene un freddo gelido che sfiora l'acqua, qua e là essa gela a causa del freddo e diventa come un grumo duro.

Quando poi il calore dell'aria o del sole sfiora questa massa solida, le sottrae con il suo calore il compatto colore bianco che ancora possiede, facendola divenire piuttosto chiara, senza riuscire però a scioglierla.

Quando poi il freddo torna a farsi sentire, addensa ulteriormente questa massa e la rende ancora più limpida.

Così si forma il cristallo, così è e rimane sempre tale.

Così raccontava Santa Ildegarda da Bingen, vissuta tra il 1098 e il 1179 in Germania, persona eclettica e di grande intelletto, a proposito della genesi dei cristalli di quarzo. Alcune migliaia di anni fa si riteneva, infatti, che i ghiacciai fossero costituiti dalla stessa materia del quarzo; oggi è noto a tutti che il ghiaccio è acqua solida e cristallina mentre il quarzo è costituito da biossido di silicio cristallino. Il vocabolo **cristallo** deriva dall'antico greco *krýstallos*, ovvero ghiaccio. Sfortunatamente, la lingua italiana associa diversi significati al termine cristallo. Nel contesto di questa pubblicazione, con cristallo si intende un solido dotato di una struttura interna ordinata lungo tre direzioni dello spazio (vedi Capitolo 2 e successivi), escludendo quindi i solidi amorfi come i vetri (una varietà dei quali è, purtroppo, chiamata cristallo).

Prima di descrivere come si formano e crescono i cristalli, è bene richiamare alcune proprietà che li differenziano notevolmente dagli altri stati fisici della materia (con esclusione dei plasmi).

La forma esteriore dei cristalli, la loro **morfologia**, rappresenta una nota caratteristica e inconfondibile. Il controllo della morfologia dei cristalli è un aspetto di primaria importanza in molti settori scientifici, tecnologici e industriali. Due semplici esempi che interessano

tutti noi: nel cioccolato, la dimensione e la forma dei cristalli di trigliceridi determinano le proprietà reologiche e meccaniche del prodotto da commercializzare, rendendolo adatto al confezionamento, alla conservazione in magazzino e al trasporto, mantenendo inalterate le caratteristiche organolettiche che interessano il consumatore. Nei gelati, la bontà dell'impasto di latte, zucchero, aromi e frutta dipende anche dalla taglia dei cristalli di ghiaccio, che non deve superare i 60 micrometri per evitare che l'impasto risulti granuloso e sgradevole al palato.

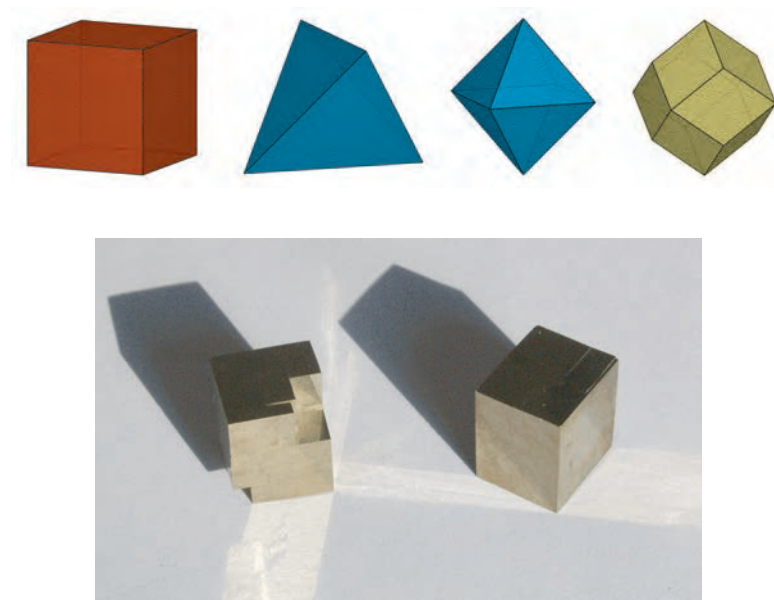


Figura 7.1: In alto: alcuni poliedri regolari tipici dei cristalli del sistema cubico: da sinistra a destra un cubo, un tetraedro, un ottaedro e un rombododecaedro. In basso: cristalli cubici di pirite.

Come accennato nel Capitolo 1, un passo fondamentale verso la comprensione della natura interna dei cristalli venne dal lavoro di T. O. Bergman e R. J. Haüy che immaginarono i cristalli macroscopici costituiti da blocchetti identici, troppo piccoli per essere visibili a occhio nudo (Figura 1.6). La leggenda, o evento storico, che indica l'abate Haüy come l'ideatore dei blocchetti elementari quali invisibili mattoni dei cristalli macroscopici, fa riferimento alla caduta accidentale di un cristallo di calcite: questo, fratturandosi secondo ben precisi piani di **sfaldatura** (descritta a pagina 146), avrebbe dato luogo a frammenti cristallini con le medesime caratteristiche geometriche. Immaginando questo processo oltre il limite di risoluzione concesso dalle nostre capacità visive, si narra che Haüy abbia avuto l'idea dei blocchetti elementari. Un indizio fondamentale a favore di questa ipotesi è giunto dallo studio accurato dell'aspetto esterno dei cristalli: essi si presentano in genere delimitati da superfici piane (frequentemente di elevata qualità ottica) dette **facce**, le quali si incontrano a coppie a dare gli **spigoli**, i quali a loro volta si incontrano a gruppi di tre o più per formare i **vertici** che descrivono il **poliedro** associato a un dato cristallo, ovvero la sua **morfologia**. Le facce delimitate dagli spigoli definiscono spesso semplici figure geo-

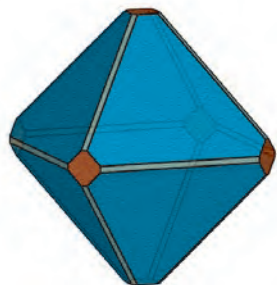


Figura 7.2: Tipico abito ottaedrico dei cristalli di allume di potassio, con piccole facce aggiuntive del cubo (colore rosso) e del rombododecaedro (colore senape).

metriche quali triangoli (equilateri e non), quadrati e altri poligoni. Spesso anche le facce delimitano dei solidi semplici, noti anche ai non addetti ai lavori: cubo, tetraedro, ottaedro, rombododecaedro (Figura 7.1). Vedremo più avanti che il sale da cucina e l'allume di potassio solitamente crescono rispettivamente con cristalli cubici e ottaedrici.

Quando un cristallo ha la possibilità di crescere indisturbato e senza limitazioni dello spazio circostante (cosa difficile da attuarsi in pratica) la morfologia è caratteristica della sostanza e delle condizioni di crescita. Questo perché la morfologia di un cristallo è strettamente legata alla sua struttura interna, quindi alla disposizione ordinata e periodica degli atomi, ioni o molecole che lo costituiscono (si veda a pagina 171 la teoria PBC). Tuttavia, controllare rigorosamente e in maniera perfettamente riproducibile le condizioni sperimentali è molto difficile, se non impossibile. La presenza del campo gravitazionale terrestre, che causa moti convettivi all'interno delle soluzioni o dei fusi, e i parametri chimico-fisici difficilmente controllabili durante la crescita, fanno sì che ogni cristallo di una data sostanza sia diverso da tutti gli altri a causa di variazioni più o meno rilevanti dello sviluppo relativo delle facce del poliedro convesso ad esso associato. Un sofisticato tentativo di ridurre al minimo questi effetti deleteri è legato alla cristallizzazione in condizioni di **microgravità** (che elimina quasi del tutto i moti convettivi), con esperimenti di cristallizzazione condotti a bordo delle stazioni di ricerca orbitanti intorno al nostro pianeta o di razzi e laboratori che rimangono in volo alcune ore o alcuni giorni.

Pertanto, nella realtà quotidiana dei laboratori di ricerca o degli impianti industriali numerose variabili determinano la forma finale dei cristalli, provocando anche grandi variazioni della morfologia esterna, persino con il più sofisticato controllo delle condizioni di crescita. L'esempio estremo in merito riguarda i fiocchi di neve che, pur cadendo ogni anno in numero astronomico, non si presentano mai identici tra loro (Figura 1.3). Analogamente, in funzione della velocità di crescita e di altri parametri chimico-fisici, l'allume di potassio può presentarsi con morfologie complesse anche se basate sull'ottaedro (tecnicamente si dice con **abito** ottaedrico), ad esempio con piccole facce aggiuntive derivanti dal cubo e dal rombododecaedro (Figura 7.2).

Dal punto di vista geometrico, le facce più estese di un cristallo sono quelle cresciute più lentamente, mentre le facce con minor sviluppo areale sono quelle a crescita più rapida, al punto che possono scomparire del tutto durante la crescita e non apparire nel cristallo finale. Quindi, piccole variazioni delle velocità di crescita di facce diverse possono alterare profondamente la morfologia finale. Nel caso dell'allume di potassio, per esempio, si possono tagliare i cristalli parallelamente alle facce del cubo per poi farli crescere in una soluzione del medesimo sale. Poiché le facce appartenenti al cubo crescono più

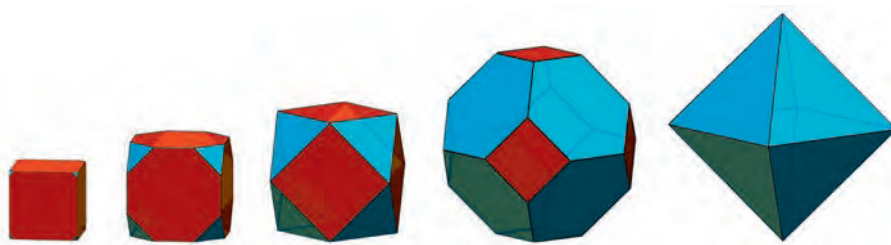


Figura 7.3: Un cristallo di allume di potassio, sagomato in modo da ottenere un cubo, crescendo passerà gradualmente dal cubo (a sinistra), al cubottaedro (in centro) per arrivare infine all'ottaedro (a destra). La variazione della morfologia è causata dalla minore velocità di crescita delle facce dell'ottaedro rispetto a quelle del cubo.

velocemente di quelle dell'ottaedro, gradualmente il cristallo in accrescimento passerà da un abito cubico (indotto artificialmente) a uno ottaedrico, con figure intermedie tra questi due poliedri estremi (Figura 7.3). Questo semplice esperimento mostra indirettamente, ma chiaramente, che i cristalli corrispondono a uno **stato ordinato della materia** e che le loro proprietà chimico-fisiche sono anisotrope, ovvero dipendono dalla direzione lungo cui le si studia e misura. Se i cristalli fossero isotropi crescerebbero con uguale velocità lungo tutte le direzioni, dando luogo a sfere. Questo risultato non è mai stato osservato fino ad ora; sono stati invece studiati diversi cristalli resi sferici mediante abrasione e successivamente posti in una soluzione per la crescita. Invariabilmente, essi riacquistano la forma poliedrica delimitata dalle facce aventi la più bassa velocità di crescita.

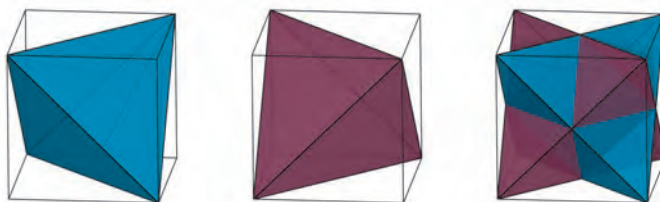


Figura 7.4: A sinistra e al centro: i due tetraedri inscrivibili in un cubo. A destra: i due tetraedri di uguale dimensione inscritti nel cubo.

La simmetria interna di un cristallo, determinata dalla sua struttura cristallina, a volte non appare evidente nella simmetria esterna della sua morfologia. Il clorato di sodio (NaClO_3) rappresenta un caso emblematico al riguardo. Questo sale, se cristallizzato da soluzioni acquose esenti da impurezze, forma cristalli cubici, con una simmetria esterna più elevata della struttura atomica interna, vero riferimento per le caratteristiche di simmetria di un cristallo. Infatti, nel clorato di sodio le sei facce del cubo non sono tutte realmente equivalenti tra di loro in base alla simmetria interna. Per mettere in evidenza questo aspetto, è sufficiente crescere i cristalli di clorato di sodio in presenza di quantità crescenti di borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); il borace interagisce con le quattro facce di uno solo dei due tetraedri aventi i vertici in comune con il cubo circoscritto (Figura 7.4), rallentandone la

crescita.¹ Al crescere della concentrazione di borace, si osserva un aumento graduale della superficie del tetraedro coinvolto, che taglia solo quattro dei vertici del cubo, evidenziando la reale simmetria dei cristalli di NaClO_3 tramite la suddivisione degli otto vertici del cubo in due classi distinte non equivalenti per simmetria (Figura 7.5). Il sale di Rochelle (tartrato di sodio e potassio tetraidrato, Ricetta no. 4) è un altro esempio di morfologia cristallina più elevata di quella reale legata alla disposizione ordinata degli ioni costituenti.

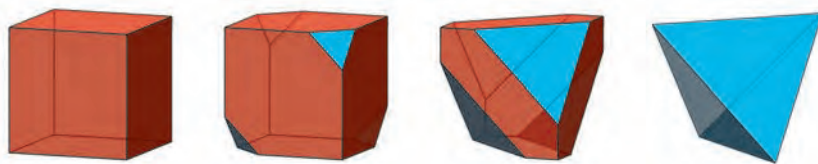


Figura 7.5: Variazione della morfologia dei cristalli di clorato di sodio in seguito all'aggiunta di borace. Con quantità crescenti di borace (da sinistra a destra) le facce del tetraedro azzurro (Figura 7.4) crescono sempre più lentamente e diventano più evidenti fino a dominare la morfologia.

Nonostante quanto detto, la parentela morfologica tra diversi individui cristallini di una sostanza appare evidente con un minimo di esperienza. È un processo di questo tipo che guida i collezionisti di minerali nella fase preliminare dell'identificazione di un nuovo campione. Precedentemente alla comparsa della cristallografia a raggi X, il riconoscimento dei minerali veniva attuato con l'analisi chimica e l'osservazione del colore, della durezza, della sfaldatura e della simmetria esterna legata agli angoli interfacciali. Si vedrà poco più avanti che la struttura atomica interna ha importanti conseguenze anche sulla morfologia dei cristalli, poiché influenza i meccanismi e le velocità di crescita delle diverse facce. Non è un caso che i cristalli di mica o di grafite si presentino sempre con abito tabulare se non addirittura in forma di sottili lamine.

Per preparare il lettore alle esperienze di crescita suggerite nel Capitolo 8, è necessario accennare ad alcune deviazioni delle forme cristalline rispetto al caso ideale. Queste onnipresenti distorsioni hanno creato parecchi problemi ai pionieri della cristallografia che hanno formulato a suo tempo la legge della **costanza degli angoli interfacciali** (Figura 7.6). Ad esempio, se si crescono cristalli di cloruro di sodio adagiati sul fondo di un recipiente, si otterranno, nel migliore dei casi, cristalli aventi la forma di mezzo cubo, dato che la faccia su cui il cristallo è posato cresce con difficoltà. Anziché un cristallo perfettamente cubico, si osserverà un cristallo con facce tra loro perpendicolari (in accordo con la legge della costanza degli angoli interfacciali) ma in forma di parallelepipedo. Nel caso dell'allume di potassio, se un germe cristallino cade sul fondo del recipiente è molto probabile che sotto l'azione della forza di gravità si appoggi su una delle facce triangolari dell'ottaedro, dato che sono le più estese e quindi stabilizzano meglio il cristallo. Il risultato sarà un cristallo di allume di potassio con l'aspetto di una tavoletta triangolare (Figura 8.2).

Un altro fattore che causa variazioni rilevanti della forma dei cristalli è la presenza di moti convettivi all'interno della soluzione; essi vengono generati dalle differenze di densità tra una zona e l'altra, a loro volta indotte da inomogeneità della temperatura e/o dall'accres-

¹Si rimanda a pagina 179 per una descrizione dell'effetto delle impurezze sulla crescita dei cristalli.

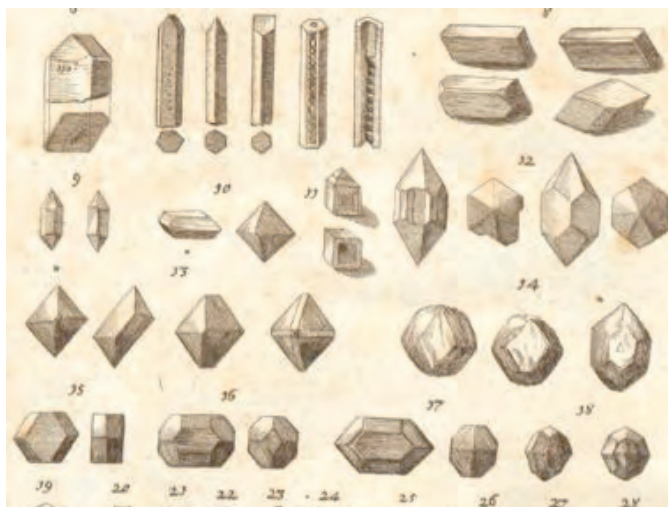


Figura 7.6: Nella Figura tratta dal testo di M. A. Cappeller sono mostrati cristalli di quarzo e di calcite aventi diverse morfologie, ma uguali angoli interfacciali [14].

scimento del cristallo, che diminuisce localmente la concentrazione di soluto.² Osservando attentamente la zona di soluzione circostante un cristallo in crescita, si possono osservare delle correnti ascendenti che lentamente abbandonano il cristallo. La possibilità di visualizzare questo fenomeno è legata alla variazione dell'indice di rifrazione delle soluzioni al variare della concentrazione di soluto. Mano a mano che il cristallo si accresce, accumula sulla sua superficie nuove molecole³ di soluto prelevandole dalla soluzione soprasatura circostante, diminuendone al contempo la densità. La soluzione che ha ceduto parte del soluto al cristallo subisce una spinta di galleggiamento verso l'alto, richiamando nuova soluzione per nutrire il cristallo. Rispetto a condizioni ideali con una distribuzione spaziale omogenea del soluto attorno a un cristallo cubico (Figura 7.7a) o rombododecaedrico (Figura 7.7c), i moti convettivi alterano la velocità relativa di crescita delle facce: la presenza delle correnti di densità provoca un maggiore apporto di materiale alle facce che si trovano sul lato inferiore del cristallo, dato che, risalendo, la soluzione cede gradualmente il soluto al cristallo. Dando tempo a sufficienza al sistema, si raggiungerà una condizione come quella rappresentata dalle Figure 7.7b e 7.7d. Le correnti di densità possono essere utilizzate come indicatore dello stato di saturazione di una soluzione: se immergendo un cristallo si osserva il moto ascensionale appena descritto allora la soluzione è soprasatura. Al contrario, una corrente discendente dipende dall'aumentata densità della soluzione che sta sciogliendo il

²Si definisce concentrazione la quantità di soluto disciolto in una data quantità di solvente. La soprasaturazione (β) definisce quanto le soluzioni, i fusi o i vapori sono lontani dall'equilibrio; nel caso delle soluzioni, la soprasaturazione è definita come il rapporto tra la concentrazione attuale di soluto, C_{att} , e la massima concentrazione di saturazione, C_{equil} , ottenibile in condizioni di equilibrio chimico: $\beta = C_{att}/C_{equil}$. La situazione per cui $C_{att} < C_{equil}$ corrisponde alla sottosaturazione. Per approfondimenti si rimanda alla Sezione 7.5.

³Nel seguito, salvo dove sia necessario specificare in dettaglio, con molecola si intende una generica entità chimica quale un atomo, uno ione mono- o poliatomico o una molecola, per i quali i risultati discussi si applicano indifferentemente.

cristallo.

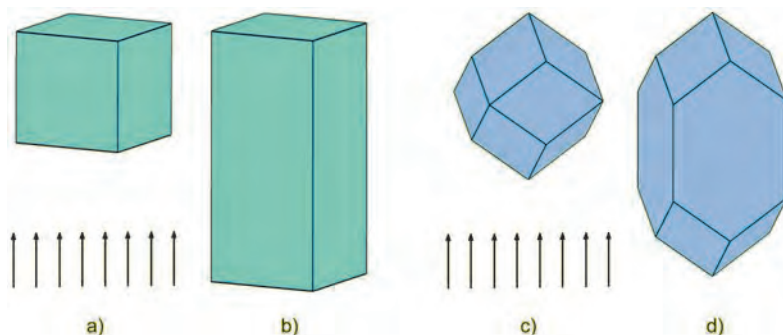


Figura 7.7: Morfologie di crescita cubica a) e rombododecaedrica c) ideali. Le stesse morfologie sono distorte (b) e d)) a causa di un apporto ineguale di soluto nelle diverse direzioni, in particolare con un flusso di nutriente proveniente dal basso (a) e c)) che origina un'apparente simmetria tetragonale dei cristalli.

Queste considerazioni devono fare riflettere su quanto sia delicato il bilancio di tutti i fattori che concorrono a portare nuovo soluto nelle diverse zone delle facce in crescita. Infatti, con l'aumentare della taglia dei cristalli diventa sempre più difficile garantire una soprasaturazione costante ovunque. Nel caso dei cristalli di KDP di quasi un metro di spigolo di Figura 1.9 questo problema ha richiesto anni di studio e miglioramenti per essere minimizzato, pur mantenendo le elevate velocità di crescita necessarie allo sviluppo del progetto di fusione nucleare.⁴

7.2 Le molecole chirali e la morfologia dei cristalli

Un caso scientificamente e storicamente molto importante, in cui la morfologia esterna dei cristalli ha consentito di risolvere un difficile rompicapo, è la separazione dei cristalli di tartrato di sodio e ammonio in due gruppi, effettuata da Louis Pasteur nel 1848. In chimica era noto che alcune molecole naturali sono in grado di ruotare il piano di vibrazione della luce fatta passare attraverso una loro soluzione. Alcune molecole ruotano il piano in senso orario mentre altre lo ruotano in senso antiorario. Nel caso dello ione tartrato ($^-OOC-CH(OH)-CH(OH)COO^-$) esistono ioni che non sono in grado di ruotare il piano di polarizzazione della luce, ioni che lo ruotano in senso orario e, infine, ioni che lo ruotano in senso antiorario. Questo diverso comportamento è legato alla simmetria degli ioni tartrato: se una molecola possiede uno o più piani di simmetria non può ruotare il piano di polarizzazione, e questo è il caso del tartrato **otticamente inattivo**. Le altre due forme di tartrato, invece, non possiedono piani di simmetria a causa della disposizione nello spazio degli atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno che costituiscono lo ione (Figura 7.8). Se oltre al senso di rotazione si misura l'ammontare dell'angolo di rotazione, nel caso del tartrato

⁴Ulteriori effetti legati alle differenze di soprasaturazione in prossimità delle varie parti del cristallo in crescita verranno discussi nella Sezione successiva, dopo avere introdotto alcuni concetti relativi ai meccanismi di crescita.

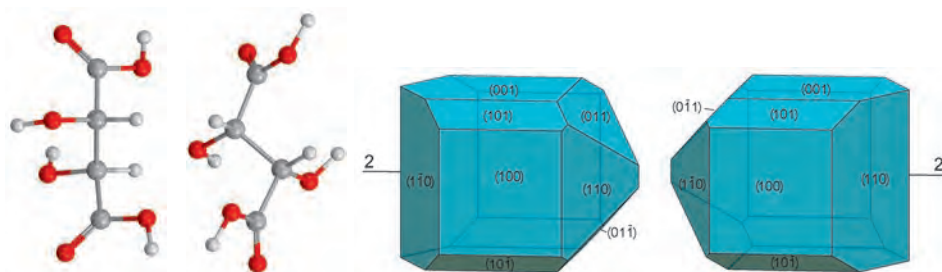


Figura 7.8: A sinistra due diverse viste prospettiche della molecola di acido D(-)-tartarico, il progenitore dell'anione tartrato. La configurazione assoluta della molecola di acido tartarico venne determinata tramite diffrazione di raggi X nel 1950 da F. Stern e C. A. Beevers [91] (in rosso gli atomi di ossigeno, in grigio il carbonio, in bianco l'idrogeno). A destra la morfologia enantiomorfa di cristalli di acido tartarico sinistrorsi e destrorsi, con evidenziato l'asse binario di rotazione 2 che li caratterizza.

attivo si scopre che, a parità di concentrazione di ioni e di cammino ottico, la rotazione è la medesima in valore assoluto, ma differisce nel segno, ovvero senso orario o antiorario.

Gli ioni tartrato **otticamente attivi** devono appartenere a due gruppi distinti, uno destrorso e uno sinistrorso (come viti, bulloni e cavatappi). Se si prepara una soluzione contenente un ugual numero di ioni tartrato destrorsi e sinistrorsi si ottiene un sistema **racemo** che non ruota il piano di polarizzazione della luce, dato che gli effetti dei due gruppi di ioni si annullano a vicenda. Pasteur, durante i suoi studi, ebbe la fortuna di lavorare al di sotto di 24 °C, condizione in cui una soluzione racema di tartrato di sodio e ammonio forma spontaneamente cristalli destrorsi e sinistrorsi, dando luogo alla **risoluzione spontanea** nei due **enantiomeri** del tartrato, ovvero gli isomeri delle forme destrorsa e sinistrorsa. Il caso volle che i cristalli destri e sinistri del tartrato di sodio e ammonio avessero una morfologia tale da consentire di distinguerli. Essi, infatti, sono uno l'immagine speculare dell'altro (come una mano destra e una sinistra) e non sono sovrapponibili nello spazio, qualunque sia l'orientazione provata (esattamente come per le mani: ci si ritrova a coprire un pollice con un mignolo e viceversa se i dorsi sono orientati correttamente, oppure si fanno coincidere dita omologhe ma appoggiando palmo contro palmo). Pasteur fu molto abile a riconoscere il raro fenomeno della risoluzione spontanea e separò i cristalli **enantiomorfi** (come quelli dell'acido tartarico otticamente attivo della Figura 7.8). Le soluzioni preparate con soli cristalli destri o sinistri mostravano la capacità di ruotare la luce polarizzata. Questo fu un passo fondamentale all'interno del lungo percorso che portò i chimici a stabilire la relazione tra il senso di rotazione della luce polarizzata e la **configurazione assoluta** della molecola, ossia la disposizione assoluta nello spazio degli atomi di una molecola. La soluzione finale al problema della determinazione delle configurazioni assolute venne a opera di Johannes Martin Bijvoet nel 1951, tramite l'utilizzo della diffrazione di raggi X su un cristallo di tartrato di sodio e rubidio e sfruttando la diffrazione anomala (si veda la Sezione 5.3.3).

La diffrazione di raggi X rappresenta l'unica tecnica di indagine sperimentale che, sotto le opportune condizioni, è in grado di distinguere tra cristalli fatti di molecole destrorse o sinistrorse. Tenuto conto che le biomolecole mostrano assenza di piani simmetria, proprietà fondamentale per la chimica dei processi biologici, appare evidente la rilevanza della diffr-

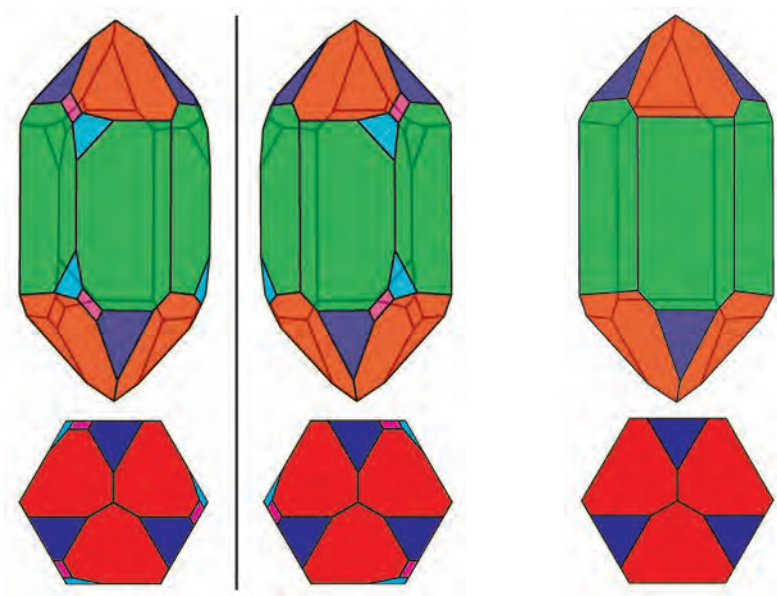


Figura 7.9: A sinistra: cristalli enantiomorfi di quarzo; il segmento verticale è la traccia del piano di riflessione (specchio) che mette in relazione i due individui cristallini. A destra: gli stessi cristalli, privi delle facce colorate in azzurro e violetto, come accade, a volte, nei cristalli naturali, non mostrano più alcuna differenza esterna e risultano indistinguibili.

zione dei raggi X per stabilire le configurazioni assolute delle molecole degli amminoacidi e quindi delle proteine, degli zuccheri, del DNA, *etc.* Anche il saccarosio, oggetto della Ricetta no. 6, è una molecola naturale **chirale**, ovvero una molecola non sovrapponibile alla propria immagine speculare. Ciò appare anche nella morfologia dei cristalli di saccarosio che non possiedono piani di riflessione o un centro di inversione (Figure 8.15 e B.3).

Esistono anche cristalli, naturali o artificiali, in grado di ruotare il piano della luce polarizzata senza che in essi siano presenti entità molecolari chirali; in questi casi, la proprietà della **chiralità** è legata al cristallo intero e nasce dalla disposizione nello spazio delle entità costituenti, eliche strutturali di atomi polarizzabili. I già citati clorato di sodio e diidrogenofosfato di potassio sono un esempio classico al riguardo, ma forse il caso più noto è il quarzo, che si presenta frequentemente con individui cristallini destri o sinistri facilmente distinguibili grazie alla presenza di facce con la corretta simmetria (Figura 7.9).

Poiché nei processi chimici ad opera dell'uomo non si riscontra normalmente la formazione spontanea di un eccesso della forma destra o sinistra (cristallizzando il clorato di sodio si ottengono cristalli destri e sinistri in egual numero) è ancora irrisolto il problema dell'origine delle prime molecole chirali legate ai processi vitali, ovvero quale fattore chimico-fisico abbia rotto la simmetria iniziale per produrre molecole di una sola chiralità. Alcune teorie in proposito ipotizzano un ruolo attivo da parte di minerali presenti nelle rocce dotati delle opportune caratteristiche di simmetria (come il quarzo). La sintesi delle prime molecole di una particolare chiralità sarebbe poi stata amplificata fino a rimanere l'unica presente.

7.3 La sfaldatura dei cristalli

Un'altra proprietà posseduta unicamente dai cristalli è la **sfaldatura**: un cristallo può rompersi facilmente lungo certi piani cristallografici se viene applicato uno sforzo di taglio, ad esempio con una lama affilata appoggiata a uno spigolo e parallela ai **piani di sfaldatura**. A volte è possibile intravedere le tracce dei piani di sfaldatura presenti all'interno di un cristallo a causa di traumi meccanici che questo può avere subito. Anche se la sfaldatura non è necessariamente presente in tutti i cristalli, essa rappresenta un'ennesima dimostrazione della disposizione ordinata nello spazio degli atomi, ioni o molecole che compongono il cristallo.

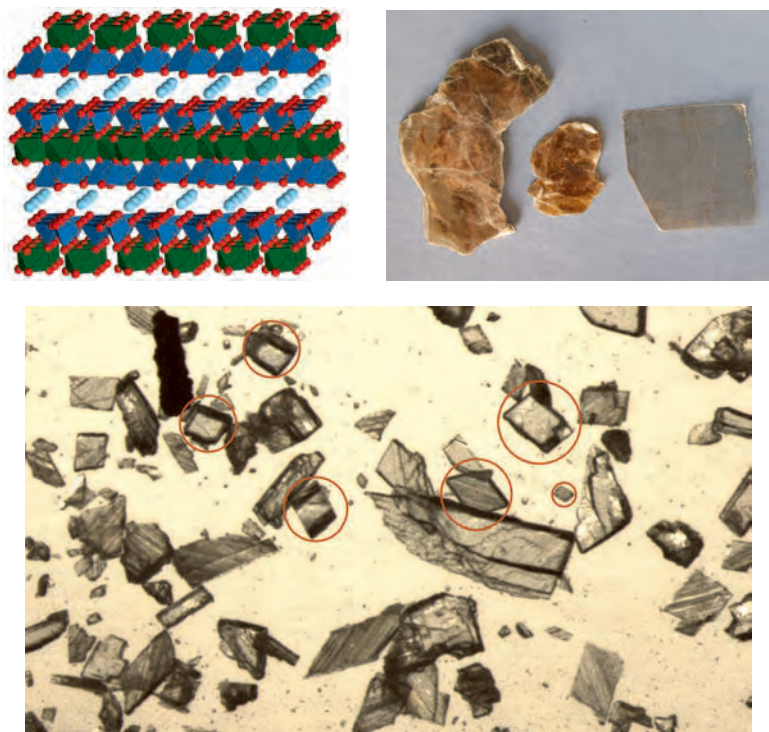


Figura 7.10: In alto a sinistra: la struttura cristallina della mica muscovite; si notano gli strati alluminosilicatici (silicio e alluminio in blu o verde, ossigeno in rosso) intercalati da ioni potassio (in azzurro). In alto a destra: campioni naturali di mica; la sottile lamina a destra è stata ottenuta sfaldando con una lama affilata un campione di mica. In basso: un'immagine al microscopio ottico di frammenti di calcite ottenuti macinando un cristallo. All'interno delle zone marcate in rosso sono evidenti frammenti, originatisi a seguito della sfaldatura, con la tipica morfologia della calcite.

Un esempio di sfaldatura perfetta nei minerali è fornito dalle miche, un importante gruppo di alluminosilicati avente una struttura cristallina a strati. L'anisotropia dei legami chimici è elevata: sono presenti piani nei quali gli atomi di silicio, alluminio e ossigeno sono legati tra di loro da legami covalenti forti, dando luogo a “fogli” bidimensionali paralleli.

Viceversa, i legami tra piani adiacenti sono meno robusti e vanno imputati a interazioni elettrostatiche più deboli. L'effetto macroscopico di tale struttura cristallina è la sfaldatura facile e perfetta lungo i piani, che consente di ottenere lamine flessibili e molto sottili di mica (Figura 7.10).

Anche la grafite, la forma più comune del carbonio allo stato elementare, ha una struttura a strati con forti legami covalenti negli strati e deboli interazioni di dispersione tra strati adiacenti (Figura 7.11). Grazie a questa proprietà strutturale si può avere la facile sfaldatura o addirittura lo scorrimento dei piani atomici l'uno sull'altro, sfruttato per scrivere con la mina in grafite di una matita. Il diamante stesso, pur avendo una struttura tridimensionale molto robusta, che lo rende il materiale più duro fino ad ora conosciuto, presenta lungo certi piani cristallografici una discreta facilità di sfaldatura, che i tagliatori di pietre sfruttano per dare particolari fogge ai brillanti da incastonare nei gioielli.

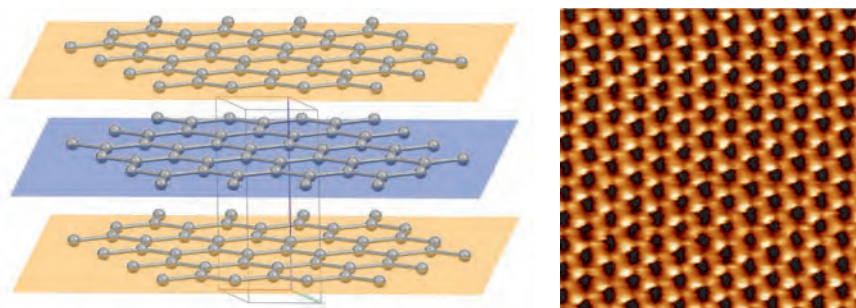


Figura 7.11: A sinistra: la struttura cristallina della grafite: gli strati adiacenti alternati ABAB... sono riportati con colori diversi. A destra: un'immagine della superficie di un cristallo di grafite acquisita con un microscopio a effetto tunnel (si veda ad esempio it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_a_effetto_tunnel oppure [www.treccani.it/enciclopedia/microscopia_\(Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica\)](http://www.treccani.it/enciclopedia/microscopia_(Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica))). Grazie all'elevatissima risoluzione, sono evidenti i singoli atomi di carbonio legati in anelli esagonali.

Tra le sostanze che suggeriamo per crescere cristalli, il cloruro di sodio si sfalda perfettamente lungo i piani paralleli alle facce del cubo. Quindi, dopo avere cresciuto dei cristalli di questo sale, è possibile impraticarsi con l'operazione di sfaldatura. Si può immobilizzare il cristallo da sfaldare con un po' di plastilina. Dopo avere appoggiato al cristallo una lama affilata e sottile (una lametta da barba o una lama da taglierina) parallelamente alle facce del cubo, si colpisce il retro della lama con un oggetto di massa sufficiente a spaccare il cristallo lungo i piani di sfaldatura, generando nuove superfici piane appartenenti al cubo. Se si tenta di sfaldare un cristallo di cloruro di sodio lungo altri piani cristallografici si otterrà solo una frantumazione macroscopicamente irregolare. Tuttavia, osservando attentamente il risultato di questa frantumazione con l'aiuto di una lente o di un microscopio, si noteranno delle piccole facce del cubo che appaiono qua e là sulla superficie irregolare. Questa tecnica può essere usata per individuare i piani di sfaldatura di cristalli sconosciuti sfruttando la tendenza innata dei cristalli a cedere lungo piani cristallografici ben precisi.

I piani di sfaldatura, se esistono, devono rispettare la simmetria interna dell'impalcatura cristallina. Così, nel cloruro di sodio, che ha simmetria cubica, la presenza di sfaldatura

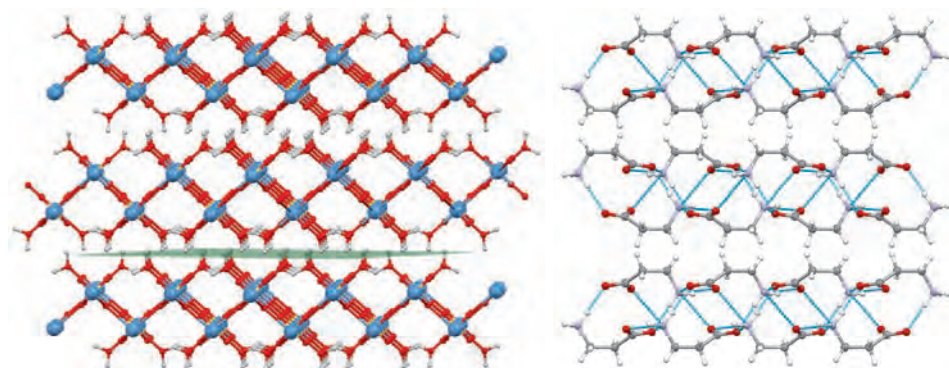


Figura 7.12: A sinistra: la struttura del gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) presenta strati contenenti ioni Ca^{2+} (in blu) e SO_4^{2-} legati da forti interazioni coulombiane, oltre a molecole di acqua interagenti attraverso legami a idrogeno con i gruppi solfato. I singoli strati, paralleli tra loro, interagiscono a loro volta tramite legami a idrogeno che coinvolgono le molecole di acqua disposte sulla loro superficie (in verde la superficie di separazione tra due strati adiacenti). Tale interazione è più debole ed è responsabile della facile sfaldatura. A destra: la struttura della β -alanina (Ricetta no. 7) contiene strati bimolecolari originati da forti da legami a idrogeno; gli strati adiacenti interagiscono tramite deboli forze di dispersione, causando la sfaldatura lungo i piani (in rosso gli atomi di ossigeno, in blu l'azoto, in grigio il carbonio, in bianco l'idrogeno, in azzurro i legami a idrogeno).

parallelamente a una faccia del cubo implica l'esistenza della medesima possibilità per tutte le facce del cubo. Le tre famiglie di piani di sfaldatura sono equivalenti per simmetria e sono ortogonali tra di loro.

In generale, i piani di sfaldatura sono ortogonali a direzioni lungo le quali le forze di attrazione, a livello molecolare, sono meno intense. Nel caso del cloruro di sodio la spiegazione non è immediata dato che la struttura ad alta simmetria di questo sale non evidenzia piani meno coesi di altri, come avviene nel caso del gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o della β -alanina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) (Figura 7.12). Osservando la disposizione degli ioni sodio (positivi) e cloruro (negativi) lungo i piani del cubo e dell'ottaedro (Figura 7.13), appare evidente perché esiste la sfaldatura parallelamente al cubo, ma non all'ottaedro. Nel primo tipo di piani atomici si ritrovano alternati lungo due direzioni ortogonali ioni sodio e ioni cloruro secondo una ripetizione a maglia quadrata. I piani dell'ottaedro hanno invece una struttura triangolare equilatera composta di soli ioni sodio o ioni cloruro. Immaginando di separare il cristallo lungo due piani atomici adiacenti e paralleli alle facce del cubo, dato che in questi piani le cariche positive e negative degli ioni sono perfettamente bilanciate, l'energia richiesta per separarli è minore rispetto ai piani dell'ottaedro, che richiedono invece di allontanare piani aventi carica elettrica opposta, con forti attrazioni coulombiane. Con questa semplice analisi si può spiegare anche l'esistenza della sfaldatura lungo le facce del romboedro della calcite: la sua struttura cristallina è riconducibile a quella del cloruro di sodio attraverso una distorsione della simmetria cubica lungo l'asse ternario di rotazione che giace lungo la diagonale di corpo del cubo. La facce in origine del cubo corrispondono proprio a quelle del romboedro della calcite o del nitrato di sodio (Figura 7.14).

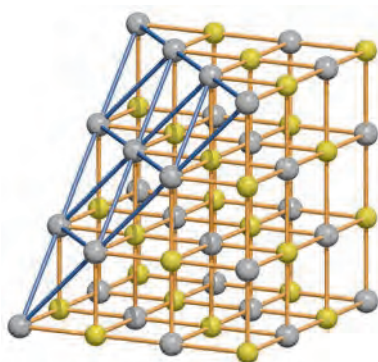


Figura 7.13: La struttura cristallina del cloruro di sodio mostra, per ogni piano di atomi parallelo alle facce del cubo, un ugual numero di ioni sodio (in grigio) e di ioni cloruro (in giallo). Viceversa, i piani monoatomici dell'ottaedro contengono solo un tipo di ioni (uno di questi piani contenente ioni sodio è evidenziato con segmenti blu). Due piani adiacenti dell'ottaedro possiedono cariche elettriche opposte, mentre i piani del cubo sono elettricamente neutri.

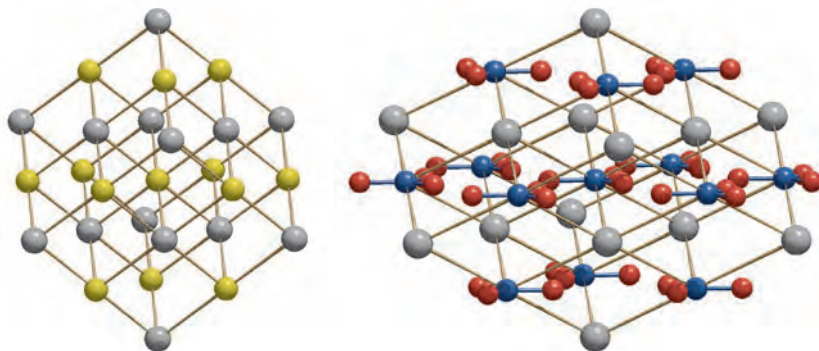


Figura 7.14: Il cloruro di sodio (NaCl , a sinistra), il nitrato di sodio (NaNO_3 , a destra) e il carbonato di calcio (CaCO_3 , polimorfo calcite) hanno strutture cristalline simili nonostante la diversa composizione chimica e la geometria trigonale planare degli ioni nitrato (NO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) che si differenzia dalla sfericità dello ione cloruro. Invece, i raggi ionici dei cationi sodio (Na^+) e calcio (Ca^{2+}) sono pressoché identici. La geometria trigonale planare degli ioni nitrato e carbonato distorce le strutture cristalline di NaNO_3 e CaCO_3 rispetto alla struttura del cloruro di sodio, mantenendo però le forti similitudini evidenziate in Figura e consistenti in uno schiacciamento della loro struttura rispetto all'asse ternario della struttura cubica di NaCl . La sfaldatura perfetta lungo le facce del romboedro della calcite e del nitrato di sodio ha la medesima origine della sfaldatura lungo le facce del cubo di NaCl (in grigio gli ioni sodio, in giallo gli ioni cloruro, in blu gli atomi di azoto e in rosso gli atomi di ossigeno).

7.4 Le figure di corrosione

Un metodo facilmente attuabile per riconoscere la reale simmetria delle facce di un cristallo, e quindi ricostruire quella globale del solido, è basato sull'esame delle **figure di corrosione** create sulle facce. Il processo di dissoluzione controllata di un cristallo inizia da pochi punti isolati sulla superficie. Mano a mano che la dissoluzione procede, la perdita di materiale dal cristallo si estende da questi punti in modo caratteristico e rivelatore della vera simmetria della superficie. Questo fenomeno è comprensibile se si rammenta che l'ordine a lungo raggio dei cristalli implica l'anisotropia delle proprietà chimico-fisiche, ovvero la dipendenza delle proprietà dalla direzione lungo la quale vengono misurate, incluse la velocità di crescita e di dissoluzione. Il termine inglese per le figure di corrosione, largamente usato dagli addetti ai lavori, è *etch pit*, buche piccole e poco profonde solitamente di forma piramidale ottenute con una dissoluzione limitata del cristallo. L'analisi della geometria di queste cavità (forma, angoli tra gli spigoli che le delimitano, angoli tra le facce inclinate verso l'interno del cristallo, loro orientazione rispetto alle direzioni degli assi del cristallo) fornisce importanti indizi sulla simmetria, oltre che sul numero di difetti strutturali che emergono in superficie. La corrosione controllata viene effettuata con un solvente che agisca lentamente, in modo da limitare la dissoluzione ai punti più reattivi sulla superficie. Sono adatti i solventi in cui il cristallo è intrinsecamente poco solubile oppure soluzioni vicine alla saturazione. In questo modo, la dissoluzione è lenta e il cristallo può essere asciugato velocemente prima che la dissoluzione diventi eccessiva, mascherando le figure di corrosione.

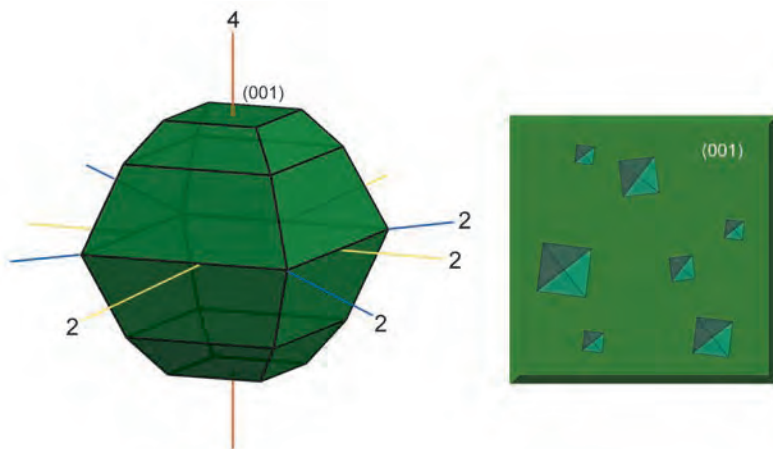


Figura 7.15: A sinistra: la tipica morfologia dei cristalli di $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con evidenziati il piano di sfaldatura (001) e gli elementi di simmetria puntuale presenti nella struttura cristallina. I piani di riflessione verticali e passanti attraverso l'asse quaternario di rotazione (in rosso) osservati nella morfologia non sono presenti nella struttura del cristallo. A destra: le figure di corrosione prodotte su un cristallo di solfato di nichel esaidrato; le cavità piramidali sono leggermente ruotate rispetto agli spigoli del cristallo, escludendo la presenza di piani di riflessione paralleli all'asse quaternario. Il confronto tra le figure di corrosione situate sulle due facce opposte di una lamina di sfaldatura indica che sono presenti solo assi binari di rotazione (di colore blu e giallo).

Un sale che mostra facilmente le figure di corrosione è il solfato di nichel(II) esaidrato ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), di simmetria tetragonale e dotato di sfaldatura perfetta perpendicolarmente all'asse quaternario di rotazione (Figura 7.15). Le figure di corrosione possono essere create sulle superfici (001) native del cristallo, ma è preferibile ottenere superfici fresche tramite sfaldatura, esenti da artefatti dovuti alla manipolazione. Si possono così ottenere lamine cristalline con estese superfici parallele ai piani di sfaldatura (001). Si può utilizzare come soluzione corrosiva una soluzione leggermente sottosatura del sale. Le lamine di solfato di nichel vanno immerse per circa 20 secondi tenendole delicatamente con una pinzetta e poi asciugate velocemente con carta assorbente. Esse mostrano figure di corrosione aventi l'aspetto di piramidi quadrangolari (Figura 7.15) visibili a basso ingrandimento o anche a occhio nudo. La sezione quadrata delle piramidi è coerente con la presenza di un asse di rotazione quaternario che implica che tutte le proprietà del cristallo mostrino almeno la medesima simmetria. I lati delle piramidi invertite non sono paralleli alle facce naturali del cristallo originario, ma sono invece leggermente ruotati attorno all'asse di rotazione. Questa caratteristica indica che non esistono nella struttura piani di riflessione paralleli all'asse quaternario. La morfologia dei cristalli, invece, mostra questi piani di simmetria (Figura 7.15) e quindi la morfologia esterna possiede una simmetria superiore a quella reale della struttura atomica interna. Se si osserva la giacitura relativa delle piramidi di corrosione sulle facce opposte di una lamina di sfaldatura, appare evidente che la struttura interna possiede anche quattro assi binari perpendicolari all'asse quaternario.

7.5 Le soluzioni e la crescita dei cristalli

Per meglio comprendere i meccanismi della crescita dei cristalli e i dettagli pratici delle metodiche di crescita, è opportuno descrivere brevemente la natura chimico-fisica delle soluzioni. Le soluzioni acquose saranno oggetto delle esperienze di crescita di cristalli suggerite nel Capitolo 8, data la facilità con cui alcune sostanze formano cristalli di dimensioni e qualità apprezzabili. Rispetto a quanto esposto nel Capitolo 2, si può affrontare un'ulteriore modalità per disgregare un solido cristallino: la **dissoluzione** in un opportuno solvente. Partendo da un poco di sale da cucina e una quantità sufficiente di acqua si può ottenere una miscela intima dei due composti chimici che assumerà l'aspetto di un liquido limpido. In generale, possiamo chiamare **soluzione** (non necessariamente liquida o preparata da un solido e un liquido) una miscela di due o più sostanze che si presenti fisicamente omogenea nell'aspetto e di composizione chimica costante in una qualunque sua porzione (senza eccedere spingendosi fino a raggiungere le dimensioni molecolari). Nel caso specifico, il cloruro di sodio è il **soluto** mentre l'acqua è il **solvente** dato che impartisce lo stato fisico liquido alla soluzione. Alcuni sali sono discretamente o molto solubili in acqua, mentre molti altri sono poco o quasi per nulla solubili in acqua, ad esempio quasi tutti i solfuri.

Quali sono le condizioni per le quali è possibile disperdere in acqua i singoli ioni di un sale che fonde a svariate centinaia di gradi Celsius? Una parte della risposta risiede nella natura dei sali: essi sono solidi ionici costituiti da ioni positivi e negativi che trovano un opportuno compromesso tra le forze coulombiane attrattive tra ioni di carica opposta (ad esempio tra gli ioni Na^+ e Cl^- del cloruro di sodio) e le forze repulsive tra ioni di carica dello stesso segno (ad esempio tra gli ioni Na^+ o tra gli ioni Cl^-). La struttura cristallina dei sali viene determinata dalle forze citate, in base alla carica e alle dimensioni dei singoli ioni; inoltre, nei solidi costituiti da ioni monoatomici non esistono molecole discrete (ad

esempio NaCl), come quelle dell'acqua (H_2O) o del saccarosio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).⁵ Nel cloruro di sodio vi sono ioni Na^+ e Cl^- in ugual numero per mantenere l'elettroneutralità del sistema. La presenza di entità cariche nel cloruro di sodio è suggerita dall'osservazione che le sue soluzioni acquose conducono la corrente elettrica, mentre l'acqua pura ha una bassissima conducibilità (dovuta alla presenza in tracce delle specie ioniche H_3O^+ e OH^-). Del resto, anche il cloruro di sodio fuso conduce la corrente elettrica: gli ioni positivi e negativi devono quindi esistere già nel solido cristallino e non c'è bisogno di invocare un intervento attivo da parte del solvente acqua per la loro formazione. La conferma sperimentale di simili ipotesi [11] venne proprio dai primi studi con la diffrazione di raggi X da parte di W. L. Bragg (Sezione 4.7). Come si vede in Figura 7.13, ogni ione sodio positivo è attorniato da sei ioni di carica opposta; viceversa, uno ione cloruro è attorniato da sei ioni sodio. La struttura cristallina del cloruro di sodio consente la massimizzazione delle forze attrattive, minimizzando quelle repulsive (i sei primi vicini di ciascuno ione sono ioni di carica opposta, con interazioni coulombiane stabilizzanti).

Quando i cristalli di cloruro di sodio vengono posti a contatto con l'acqua, le molecole di solvente, nel loro incessante moto casuale, urtano continuamente la superficie dei cristalli. Le molecole di acqua, pur essendo elettricamente neutre, possiedono un baricentro delle cariche elettriche negative (gli elettroni degli atomi di idrogeno e di ossigeno della molecola) leggermente spostato rispetto al baricentro delle cariche positive (i nuclei dei medesimi atomi). Questa distribuzione dà luogo a un dipolo elettrico: l'estremità della molecola di acqua dove si trova l'atomo di ossigeno mostra un eccesso di carica negativa mentre l'altra estremità risulta positiva. Le molecole d'acqua sono in grado di interagire efficacemente con le specie ioniche, orientando opportunamente il loro dipolo elettrico permanente. Se le molecole di acqua (in generale di solvente) urtano con sufficiente energia la superficie del cristallo e se sono in grado di compensare almeno in parte le interazioni coesive nel solido, possono disperderlo dando luogo a una soluzione. Questo processo di disgregazione del solido viene detto **solvatazione**: le molecole di solvente circondano le molecole o ioni del soluto consentendone la dispersione e la libera traslazione all'interno della soluzione. L'ordine a lungo raggio dei cristalli, distrutto con il processo di **dissoluzione**, deve essere ricostruito quando da una soluzione si vuole procedere alla crescita di un cristallo.

Data la grande variabilità delle caratteristiche chimiche dei solventi e dei soluti, non tutte le combinazioni portano a soluzioni con concentrazioni significative di soluto, anche in presenza dei giusti presupposti energetici per la formazione di una soluzione. Non tutti i sali mostrano una significativa capacità di sciogliersi in acqua: se le forze coesive nel solido cristallino sono molto intense le molecole di acqua non sono in grado di disciogliere quantità apprezzabili di soluto mediante la solvatazione.⁶

Il ruolo solvatante dell'acqua nei confronti dei cationi è molto caratteristico. In Figura 7.16 sono riportate le strutture molecolari dei cationi alluminio e potassio nella struttura cristallina dell'allume di potassio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Ricetta no. 1). Il catione alluminio è circondato con coordinazione ottaedrica da sei molecole di acqua, in maniera simile a quanto accade nelle soluzioni acquose. In soluzione, l'aggregato costituito da uno ione Al^{3+} e da sei molecole di acqua non è un'entità rigida e indefinitamente stabile, a causa dei continui urti con le molecole di solvente, ma rappresenta sicuramente una specie chimica a tutti gli effetti.

⁵La ragione per cui sodio e cloro preferiscono formare ioni anziché la molecola NaCl può essere reperito in qualunque testo introduttivo alla chimica generale e inorganica [46].

⁶In realtà, tra i fattori che determinano la quantità di soluto che si può sciogliere vi sono anche fattori entropici, ovvero l'aumento del disordine del sistema in seguito alla dissoluzione del solido.

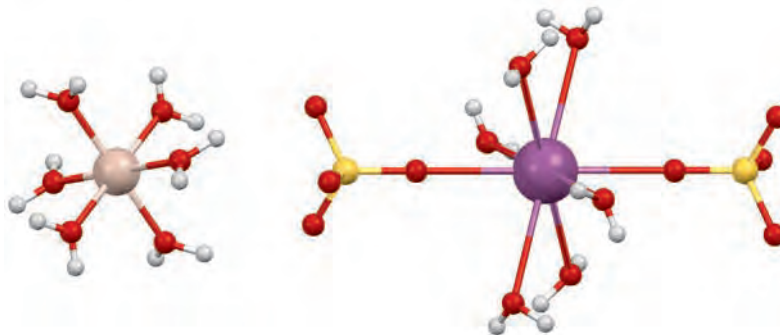


Figura 7.16: A sinistra: il catione alluminio (Al^{3+}) solvatato da sei molecole di acqua. A destra: lo ione potassio (K^+) interagente con sei molecole di acqua e due ioni solfato (SO_4^{2-}), come appaiono nella struttura dell'allume di potassio (Ricetta no. 1).

Gli ioni solvatati possono interagire con le molecole di acqua libere senza disturbarne troppo la struttura tridimensionale formata da **legami a idrogeno** (un'altra rilevante conseguenza delle peculiarità della molecola d'acqua [20]), dato che la loro superficie esterna è di fatto uno strato di molecole di acqua con gli atomi di idrogeno rivolti verso l'esterno. La natura chimica degli ioni metallici in soluzione acquosa è strettamente correlata con la frequente presenza di acqua di cristallizzazione nei sali inorganici. Nella Figura 7.16 è riportato anche il complesso intorno chimico dello ione potassio nella struttura cristallina dell'allume di potassio, che contempla sei molecole di acqua oltre a due ioni solfato.

Solitamente, per una data coppia catione/anione si possono ottenere diversi sali idrati che differiscono per la quantità di acqua di idratazione presente nella struttura cristallina e quindi nella formula chimica. In generale, all'aumentare della temperatura di cristallizzazione diminuisce il contenuto in acqua fino ad ottenere il sale anidro a temperatura sufficientemente elevata (ad esempio da $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a Na_2SO_4 , oppure da $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a NiSO_4). Questa osservazione sperimentale può essere interpretata ricordando che ad alta temperatura aumenta l'energia cinetica media delle molecole, incluse quelle di l'acqua, che riusciranno a spezzare più facilmente i legami relativamente deboli con i cationi. Dal punto di vista della conservazione dei cristalli idrati cresciuti secondo le Ricette del Capitolo 8, ne discende che i campioni andranno conservati a temperatura ambiente, evitando eccessivi riscaldamenti, soprattutto se in ambiente molto secco, pena la disidratazione dei cristalli e la loro conseguente distruzione. Con questa precauzione i cristalli dei sali idrati potranno essere conservati per decenni.

Anche il ruolo strutturale delle molecole d'acqua in un solido cristallino ne determina la stabilità rispetto alla disidratazione spontanea. Il solfato di nichel(II) esaidrato ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) è stabile indefinitamente in condizioni ambientali normali mentre il solfato di nichel(II) eptaidrato ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) perde in breve tempo l'acqua di cristallizzazione. Questa marcata differenza di comportamento è riconducibile alla struttura cristallina dei due sali: nel sale esaidrato tutte le molecole di acqua fanno parte del catione di nichel solvatato, nell'eptaidrato la settima molecola di acqua della formula chimica è legata solamente con legami a idrogeno ai cationi circostanti; ne consegue la minore stabilità rispetto alla disidratazione spontanea (Figura 8.7).

Per una data combinazione soluto/solvente, a ogni temperatura solitamente si raggiunge una concentrazione massima oltre la quale non si osserva ulteriore dissoluzione di soluto. La massima concentrazione di soluto ottenibile a una data temperatura per un dato solvente, con soluto in eccesso presente come corpo di fondo, viene detta **solubilità**. La soluzione che si trovi in questa condizione viene detta **satura**. La solubilità di un soluto dipende fortemente dal solvente per i motivi appena esposti. Il cloruro di sodio è poco solubile in alcol etilico puro ed è praticamente insolubile in solventi come gli idrocarburi. Quanto detto per le soluzioni acquose dei sali inorganici vale in generale anche per le altre categorie di soluti e solventi, con le dovute puntualizzazioni. La condizione necessaria per una solubilità apprezzabile è la presenza di favorevoli interazioni solvente-soluto, tali da consentire la separazione degli ioni, atomi o molecole del soluto arrangiate nel solido cristallino e la loro dispersione nel volume della soluzione.

Come regola generale, violata da poche eccezioni, la solubilità dei sali aumenta al crescere della temperatura. Un aumento di temperatura corrisponde su scala microscopica a un incremento dell'agitazione delle molecole, ovvero della loro velocità di traslazione media, e quindi dell'energia cinetica a disposizione delle molecole di solvente per disgregare la struttura cristallina del soluto. Quando si raggiunge il limite massimo della solubilità, al livello macroscopico tutto appare statico: nuovo solido aggiunto a una soluzione satura rimane indisciolto. Se si potesse osservare quanto accade al livello molecolare, si scoprirebbe che la situazione macroscopica apparentemente statica corrisponde in realtà a un **equilibrio dinamico**: sulle facce del cristallo avvengono con uguale velocità due processi opposti, quello di dissoluzione e quello di rideposizione di soluto sulle medesime facce. Negli istanti iniziali della dissoluzione non vi è soluto che possa ritornare dalla soluzione al solido; tuttavia, mano a mano che la concentrazione di soluto aumenta, quest'ultimo processo diviene sempre più apprezzabile fino ad eguagliare in intensità quello di dissoluzione. A questo punto, in assenza di perturbazioni esterne (quali variazioni di temperatura o pressione), il sistema rimarrà indefinitamente in condizioni di equilibrio, di apparente staticità se osservato su scala macroscopica.

Una soluzione che contiene una quantità di soluto inferiore a quella massima di saturazione per la temperatura di lavoro è detta **non satura** (o **sottosatura**). Un cristallo immerso in una soluzione non satura si scioglierà inesorabilmente, parzialmente o integralmente, mentre il sistema si porta verso la condizione di equilibrio chimico imposto dalla natura di soluto e solvente, oltre che dai valori attuali di temperatura e pressione ambientali. Se il cristallo non è sufficientemente grosso per raggiungere la saturazione si scioglierà completamente. Fenomeno più sorprendente, ed estremamente utile, una soluzione può contenere soluto in quantità superiore a quella di saturazione e viene detta **soprasatura**. In questo caso l'eccesso di soluto può essere trasferito a un cristallo introdotto all'interno della soluzione: si osserverà un processo netto di crescita del cristallo, come conseguenza del raggiungimento della condizione di equilibrio termodinamico di saturazione. È solo in presenza di soprasaturazione che si può accrescere un cristallo. Diversa è la condizione per la quale nuovi cristalli possono apparire spontaneamente all'interno della soluzione: anche in questo caso è necessario che vi sia un eccesso di soluto disciolto, ma il valore di soprasaturazione deve essere superiore a quello richiesto per la crescita di un cristallo già formato.

A questo punto ci si può legittimamente domandare come ottenere una soluzione che contenga più soluto rispetto alle condizioni di equilibrio alla temperatura scelta. Se a

25 °C si aggiunge allume di potassio solido a una data quantità di acqua, si osserverà la dissoluzione del sale fino al raggiungimento del limite di saturazione, mentre ulteriore solido rimarrà indissolto. Il processo di dissoluzione, inizialmente veloce, rallenta mano a mano che il sistema si avvicina all'equilibrio poiché il processo inverso di deposizione di materiale sui cristalli di soluto diventa sempre più rilevante al crescere della concentrazione di soluto in soluzione. Riscaldando la soluzione satura a una temperatura superiore sarà possibile sciogliere ulteriore allume di potassio poiché la sua solubilità aumenta al crescere della temperatura (Figura 8.1). Se a questo punto si allontana l'eccesso di allume di potassio rimasto indissolto alla temperatura più elevata e si riporta la soluzione a 25 °C, l'ulteriore soluto introdotto alla temperatura più alta dovrà separarsi nuovamente sotto forma di solido. Questo è sicuramente vero in base alle leggi della **termodinamica**, in quanto la soluzione conterrà soluto in eccesso rispetto alla temperatura iniziale. La termodinamica, purtroppo, non è in grado di prevedere in quanto tempo il sistema riuscirà a liberarsi dell'eccesso di soluto: questo è un aspetto che riguarda la **cinetica chimica** attraverso i **meccanismi di crescita cristallina**. Sperimentalmente, si è osservato in numerosi casi che, con soluzioni ben filtrate ed esenti da particelle estranee, il soluto eccedente la concentrazione di equilibrio rimane in soluzione, ovvero il sistema permane in uno **stato metastabile**, a volte solamente per frazioni di secondo, altre volte per milioni di anni. Il modo più semplice per sbloccare uno stato metastabile, che talvolta può divenire "ostinato", consiste nell'aggiungere dei germi cristallini del medesimo soluto (a volte è sufficiente un qualunque corpo estraneo come le particelle di polvere): la soluzione rilascerà il soluto in eccesso che troverà la sua naturale sistemazione stabile sulle facce dei germi cristallini, provocandone la crescita. Questa osservazione lascia intravedere uno dei possibili metodi per crescere cristalli: generare soprasaturazione e poi introdurre nella soluzione (esente il più possibile da particelle estranee) un germe preparato precedentemente. Il germe si ingrandirà fino a che la soluzione diventerà satura.

La necessità di mantenere un eccesso di soluto indissolto a contatto con la soluzione da saturare per un periodo di tempo sufficientemente lungo, è fonte di alcune delle difficoltà sperimentali incontrate nella determinazione accurata e riproducibile della solubilità di un composto in un dato solvente in funzione della temperatura (una selezione di dati sperimentali di questo tipo è riportata nel Capitolo 8). Un modo efficace per visualizzare e utilizzare i dati di solubilità consiste nel costruire un grafico dei valori di solubilità in funzione della temperatura; tale grafico è detto **curva di solubilità**. Solitamente, sull'asse delle ascisse viene riportata la temperatura mentre sull'asse delle ordinate appare la solubilità in corrispondenza delle diverse temperature (Figura 7.17).

La concentrazione di soluto, esprimibile con diverse modalità, verrà in questo ambito riportata come la massa di soluto, espressa in grammi, contenuta in 100 grammi di solvente. Questa scelta è utile per la preparazione di soluzioni a concentrazione nota e consente di calcolare velocemente le masse di soluto e solvente in gioco.⁷ Conoscendo la quantità di soluzione preparata, è facile calcolare quanto soluto può essere ottenuto sotto forma di cristallo al termine di un esperimento di crescita. I punti sperimentali possono anche essere raccordati da un'opportuna curva interpolante che consente di ricavare valori accurati della solubilità anche per le temperature situate tra i punti sperimentali. Questa procedura matematica è lecita in quanto, salvo rarissimi casi, le curve di solubilità mostrano un

⁷L'acqua, a 25 °C, ha una densità pari a 0,99705 g/cm³; è quindi immediato passare a una misura di volume.

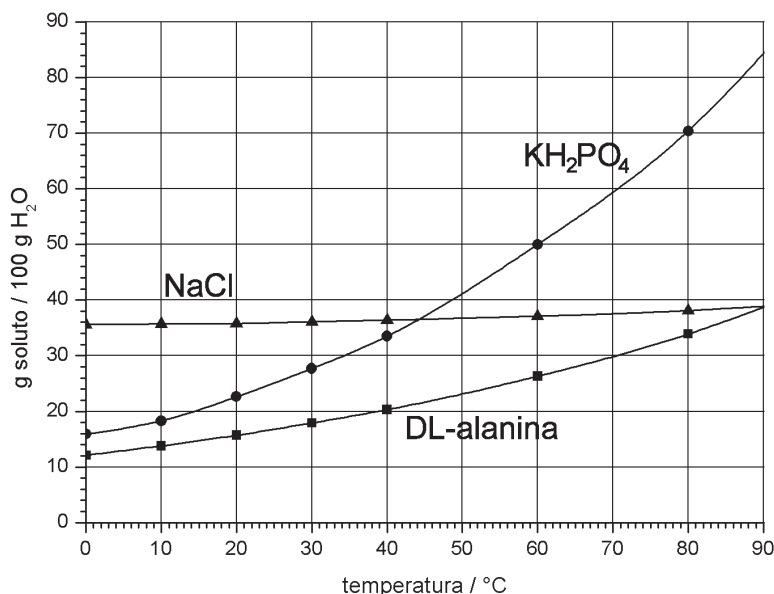


Figura 7.17: Curve di solubilità in acqua per NaCl, KH₂PO₄, DL-alanina.

semplice andamento monotono (quasi sempre crescente, raramente decrescente) con la concavità della curva rivolta verso il basso o verso l'alto, senza massimi o minimi relativi. Un raro esempio di curva di solubilità che presenta un massimo e poi scende nuovamente al crescere della temperatura è rappresentato dal solfato di calcio biidrato (CaSO₄·2H₂O, il minerale noto come gesso), con tutti i problemi che ne conseguono per la gestione di impianti tecnici con acque riscaldate e contenenti questo comunissimo sale, presente anche nell'acqua di mare.

Nella Figura 7.17 è riportata la solubilità in acqua per alcune sostanze in funzione della temperatura. Il cloruro di sodio mostra solo una minima variazione, la solubilità della DL-alanina aumenta significativamente con il crescere della temperatura, il diidrogenofosfato di potassio ha una crescita decisamente marcata.

In questo tipo di diagrammi, le soluzioni sottosature sono rappresentate dai punti situati al di sotto delle curve di solubilità (area in azzurro in Figura 7.18). Introducendo un cristallo in una soluzione sottosatura si otterrà l'effetto di perderlo, almeno parzialmente, per dissoluzione. Viceversa, una soluzione soprasatura è rappresentata da punti situati al di sopra della curva di solubilità. La distanza verticale tra il valore di concentrazione attuale e la curva di solubilità rappresenta l'eccesso di soluto che, presto o tardi, la soluzione eliminerà riportandosi all'equilibrio termodinamico. Alla fine del XIX secolo, Friedrich Wilhelm Ostwald notò che, con una soprasaturazione sufficientemente bassa, un cristallo preformato può crescere, ma è molto difficile o addirittura impossibile che si formino nuovi cristalli. Ciascuna sostanza ha, infatti, caratteristiche peculiari che determinano il massimo grado di allontanamento dall'equilibrio senza che avvenga la formazione spontanea di nuovi cristalli. Con enormi difficoltà sperimentali è possibile localizzare una seconda curva caratteristica di ciascuna coppia soluto/solvente, detta **curva di labilità**, che rappresenta

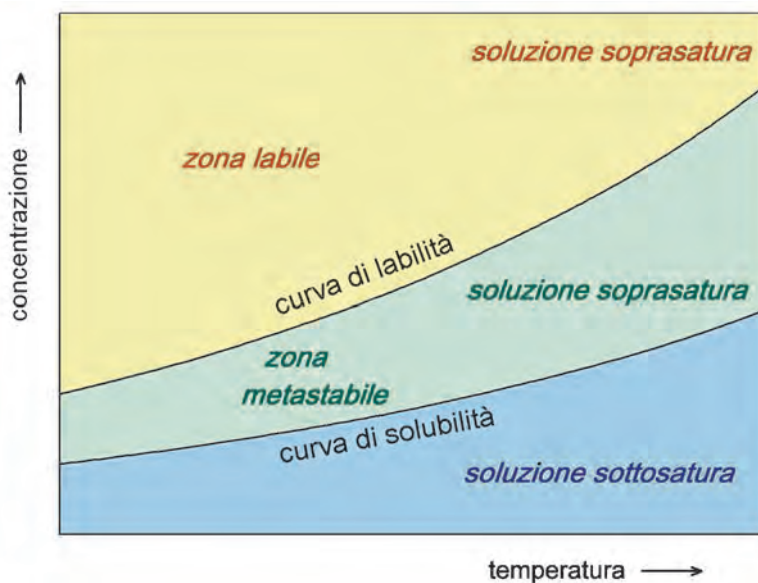


Figura 7.18: Curve di solubilità e di labilità delimitanti le regioni di sottosaturazione (regione azzurra), di soprasaturazione metastabile (regione verde) e di soprasaturazione labile (regione gialla).

il limite ultimo oltre il quale un sistema, anche se esente da particelle estranee, non è in grado di reggere l'eccesso di soluto; quest'ultimo verrà eliminato velocemente formando un gran numero di nuovi individui cristallini. Pertanto, se ci si pone nella zona instabile al di sopra della curva di labilità (area gialla in Figura 7.18) è possibile osservare la **nucleazione** spontanea di nuovi individui cristallini senza l'aiuto di corpi estranei (particelle di polvere, pareti del recipiente). Questa condizione va evitata se si vuole crescere un unico grosso cristallo. Viceversa, l'area metastabile compresa tra le curve di equilibrio e di labilità, denominata regione di Ostwald-Miers (area verde in Figura 7.18), consente la crescita di cristalli poiché un germe cristallino può catturare l'eccesso di soluto aumentando le proprie dimensioni, senza che vi sia la formazione spontanea di nuovi cristalli. L'ampiezza della regione di Ostwald-Miers dipende dalla facilità con cui si formano i nuovi cristalli e dipende da fattori cinetici che verranno introdotti nella Sezione 7.6. I progressi raggiunti per la crescita veloce ad altissima soprasaturazione, come nel caso del KDP del Capitolo 1, sono stati possibili eliminando il problema della intensa nucleazione spontanea tipica delle elevate soprasaturazioni.

Anche se nella realtà i diversi aspetti chimico-fisici sono delicati e difficili da controllare, queste considerazioni teoriche guidano la scelta delle condizioni operative dei crescitrici di cristalli. In generale, i sali che cristallizzano anidri tendono ad avere zone metastabili ristrette, rendendo difficile il controllo della crescita con soprasaturazioni elevate. Al contrario, molti sali idrati mostrano una maggiore resistenza agli eccessi di soluto e questa è una delle ragioni per cui vengono proposti per alcune delle Ricette descritte nel Capitolo 8. Una notevole eccezione tra i sali che cristallizzano anidri è rappresentata dall'acetato di

sodio (CH_3COONa): dopo avere preparato preparando ad alta temperatura una soluzione molto concentrata di questo sale organico, questa può essere raffreddata fino a temperatura ambiente senza che avvenga la formazione spontanea di materiale cristallino. La soluzione può rimanere metastabile anche per settimane o mesi; la cristallizzazione ha inizio solo con l'aggiunta di germi cristallini, oppure con uno stimolo meccanico, ad esempio una vibrazione. Quest'ultima opzione è alla base della produzione di sacche in materiale plastico contenenti grandi quantità di acetato di sodio che può essere portato in soluzione immergendo la sacca in acqua bollente. Dopo il raffreddamento a temperatura ambiente si può innescare la cristallizzazione al momento desiderato premendo una "raganella" di metallo che produce vibrazioni meccaniche all'interno della sacca. L'effetto secondario della veloce cristallizzazione dell'acetato di sodio è la produzione di un significativo riscaldamento della sacca, utile per riscaldarsi le mani.

La metastabilità di una soluzione soprasatura, se si prolunga per tempi lunghi, costituisce a volte un problema: può accadere che un nuovo composto chimico ottenuto per sintesi non cristallizzi nel pallone di reazione, spesso a causa di impurezze, ovvero molecole estranee, derivanti dal processo di sintesi. Un metodo per innescare la cristallizzazione consiste nell'aggiungere particelle estranee che aiutino la nucleazione dei cristalli, ad esempio graffiando le pareti del contenitore con una bacchetta di vetro per produrre uno stimolo meccanico. L'evaporazione del solvente, a volte, non produce materiale cristallino perché, dopo avere (apparentemente) allontanato tutto il solvente, si ottiene una massa oleosa la cui elevata viscosità ostacola a tal punto il movimento delle molecole che esse non riescono a costruire in tempi ragionevoli una struttura cristallina. Questo problema si verifica frequentemente con gli zuccheri, che danno luogo a soluzioni molto viscosi (sciroppi) a causa delle forti interazioni a legami d'idrogeno con il solvente acqua. È esperienza comune che un vasetto di miele comprato di recente contenga un liquido sciropposo e molto viscoso, in particolare con il miele di castagno; con il passare del tempo, aiutati anche dal sopraggiungere dell'inverno, si formano piccoli cristalli degli zuccheri che compongono la complessa miscela che chiamiamo miele (principalmente fruttosio e glucosio ottenuti dalla scissione enzimatica operata dalle api sul saccarosio), fino a formare una massa compatta e intricata di cristalli degli zuccheri.

L'esistenza di una zona metastabile, indipendentemente dalla sua estensione, è determinata dai meccanismi con cui i cristalli nucleano all'interno di un mezzo omogeneo (ad esempio una soluzione), un processo che richiede significativi riarrangiamenti a livello molecolare del soluto solvatato, che richiede il passaggio da uno stato disordinato a uno altamente ordinato nel cristallo. Nella Sezione successiva verranno illustrati brevemente questi fenomeni.

L'analisi di una generica curva di solubilità fornisce lo spunto per sviluppare metodiche atte a produrre soprasaturazione in soluzione, consentendo la crescita controllata di cristalli a partire da un germe preparato precedentemente. La curva di solubilità separa lo spazio bidimensionale concentrazione/temperatura nella regione di soprasaturazione al di sopra della curva di equilibrio e di sottosaturazione al di sotto di essa. Un generico punto A del grafico di Figura 7.19a si muove orizzontalmente se si fa variare la temperatura, si muove verticalmente variando la quantità di soluto a parità di solvente e di temperatura. È quindi possibile immaginare due approcci per spostare un punto nel piano concentrazione/temperatura dalla zona di non saturazione a quella di soprasaturazione, allo scopo di creare le condizioni necessarie per accrescere un germe cristallino. Se ci si muove orizzon-

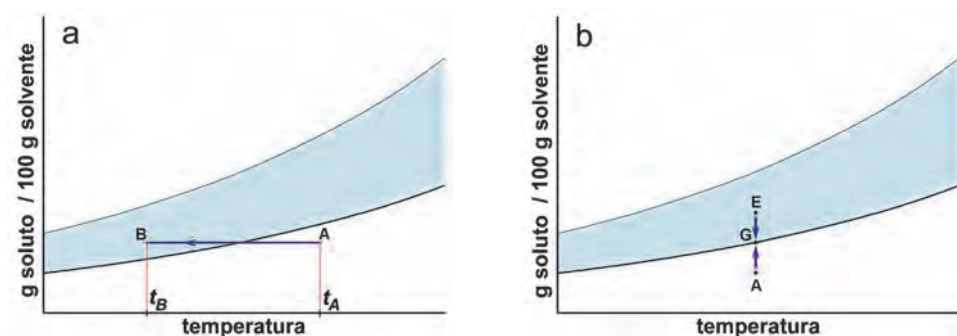


Figura 7.19: La curva inferiore in ciascun grafico rappresenta la solubilità in funzione della temperatura, mentre la curva superiore demarca la regione di labilità. La zona intermedia corrisponde alla regione metastabile utile per crescere i cristalli. Per una spiegazione più approfondita si rimanda al testo.

talmente, variando la temperatura da t_A a t_B , si passa dalla condizione di non saturazione del punto A alla soluzione soprasatura al punto B, attraversando la curva di equilibrio. Se il punto B giace all'interno della zona di metastabilità (Figura 7.19a) vi è una elevata probabilità che il sistema sia sufficientemente (meta)stabile da consentire a un germe di ingrandirsi nell'arco di alcuni giorni. Mano a mano che il germe cresce, provocando la diminuzione della concentrazione di soluto, la stabilità del sistema aumenta e quindi diminuisce anche il rischio di nucleazione spontanea.

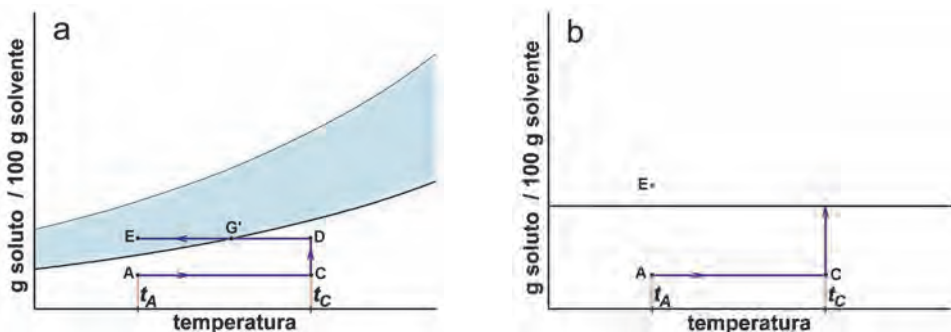
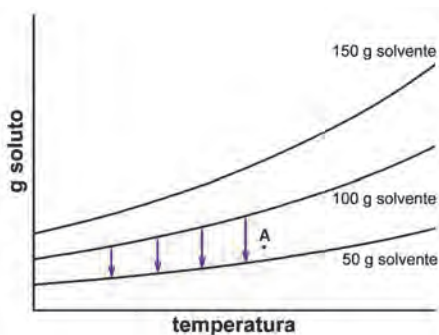


Figura 7.20: A sinistra: curve di solubilità e di labilità crescenti all'aumentare della temperatura, il caso più comune. A destra: curva di solubilità indipendente dalla temperatura.

Se invece si vuole passare dal punto A al punto E in Figura 7.19b è necessario aggiungere soluto solido a temperatura costante; purtroppo, si può arrivare al massimo all'incrocio del tratto verticale A-E con la curva di solubilità (punto G). Anche la trasformazione inversa da E ad A incontra un ostacolo analogo: una volta eliminato l'eccesso di soluto presente in E ci si ferma necessariamente al punto di equilibrio G. Quindi gli spostamenti verticali a temperatura costante sembrano essere preclusi in entrambi i sensi, a differenza delle traslazioni orizzontali che non mostrano problemi: una soluzione non satura a una data

Figura 7.21: Le curve di solubilità raffigurate appartengono alla stessa sostanza ma differiscono per la quantità di solvente preso in considerazione. Sull'asse delle ordinate, contrariamente ai grafici delle Figure 7.19-7.20, viene riportata la quantità totale di soluto presente.



temperatura può diventare satura con un semplice abbassamento della temperatura (se la solubilità aumenta in funzione della temperatura). Per aggirare l'ostacolo delle trasformazioni dirette del tipo $A \rightleftharpoons E$ è sufficiente aggiungere due tratti orizzontali (Figura 7.20a): dal punto A si procede riscaldando la soluzione a composizione costante fino al punto C in corrispondenza di t_C , sufficientemente alta da consentire un successivo spostamento verticale (per aggiunta di nuovo soluto) rimanendo all'interno della regione di non saturazione (tratto isoterma⁸ da C a D); successivamente, si attraversa la curva di solubilità nel punto G' fino a raggiungere il punto E. In pratica, ciò equivale a: *i*) scaldare la soluzione da t_A a t_C , *ii*) disciogliere nuovo soluto fino alla composizione del punto D, *iii*) raffreddare nuovamente fino a t_A .

Per curve di solubilità orizzontali (Figura 7.20b), o pressoché tali come nel caso di NaCl, non è possibile intersecare la curva di equilibrio con i metodi appena descritti. È però noto a tutti che consumiamo sale da cucina ottenuto principalmente dall'acqua di mare per evaporazione del solvente.⁹ Questa è una procedura alternativa per crescere cristalli da soluzione, anche per le sostanze che non presentino una curva di solubilità problematica come NaCl. In termini di grafico della quantità di soluto in funzione della temperatura, è sufficiente svincolarsi dall'assumere una quantità fissa di solvente come nei grafici precedenti. Sulle ordinate della Figura 7.21 viene riportata la quantità in grammi di soluto, ma per un'intera famiglia di curve che differiscono per la quantità totale di solvente coinvolto (ogni curva è calcolabile facilmente da quella tabulata ad esempio per 100 g di solvente, tenendo conto della proporzionalità diretta tra il soluto disciolto a una data temperatura e la massa di solvente). La famiglia di curve della Figura 7.21 mostra, nel caso del cloruro di sodio, come passare da una soluzione non satura a una soprassatura: per **evaporazione isoterma** del solvente viene innalzata la concentrazione del soluto non volatile. In Figura 7.21, il punto A non si muove perché sull'asse delle ordinate è ora riportata la massa totale di soluto indipendentemente dalla quantità di solvente. L'evaporazione del solvente fa invece muovere la curva di solubilità attuale verso il basso, poiché diminuisce la quantità di solvente. Il punto A, inizialmente posto nella zona di non saturazione rispetto alla curva relativa a 100 g di solvente, finirà per ritrovarsi al di sopra della curva corrispondente a 50 g di solvente, generando quindi soprassaturazione per evaporazione di 50 g di solvente. La stessa conclusione può essere raggiunta analizzando la

⁸A temperatura costante.

⁹L'acqua di mare contiene in media circa 30 kg di cloruro di sodio per ogni metro cubo, oltre a ioni magnesio, potassio, calcio, solfato, e altri ioni presenti in quantità minori.

Figura 7.20b e considerando che il punto A, riferito a 100 g di solvente, si sposta in E per effetto dell'aumento di concentrazione conseguente all'evaporazione di parte del solvente, ma non del soluto. In questo modo il sistema può attraversare la curva di solubilità passando da A a E. Una volta in possesso dei dati sperimentali della curva di solubilità è quindi possibile impostare un esperimento di crescita di cristalli in maniera razionale e controllata, almeno per quello che riguarda i bilanci di massa.

7.6 I meccanismi di crescita dei cristalli

Prima di descrivere i dettagli pratici per la crescita in laboratorio, o a casa propria, di cristalli di diverse sostanze chimiche, verranno illustrati brevemente i meccanismi microscopici con cui i cristalli nascono e si accrescono a spese del soluto in eccesso. Un cristallo di allume di potassio acquisisce il materiale necessario alla sua crescita dalla soluzione circostante: gli ioni potassio, alluminio e solfato, accompagnati da molecole d'acqua, diffondono e raggiungono la superficie del cristallo, e infine vengono aggiunti alla parte esterna della struttura cristallina, legandosi secondo gli schemi del particolare solido. In questo modo la disposizione ordinata del cristallo viene propagata verso l'esterno mentre il cristallo cresce in volume. Per avere un'idea della velocità dei processi di crescita alla scala molecolare, è facile calcolare che la crescita di una faccia pari a un millimetro al giorno equivale a depositare alcune decine di strati di atomi, ioni o molecole ogni secondo. Questa considerazione fa intravedere una fonte degli inevitabili errori sempre presenti nei cristalli, anche in quelli di elevata qualità: le unità di crescita devono disporsi in maniera ordinata secondo la struttura cristallina del solido in crescita attraverso processi estremamente veloci. Gli errori, chiamati **difetti**, introdotti nella struttura cristallina sono di diversa natura e tipologia, spesso osservabili solo al microscopio ottico o elettronico. In Figura 7.22 è mostrato un modello di cristallo bidimensionale contenente un difetto di impilamento. Lungo la linea gialla si può notare un errato allineamento dei filari di sfere: la metà sinistra del cristallo bidimensionale si trova leggermente troppo in alto rispetto al posizionamento corretto della struttura esagonale.

Per lungo tempo, nel passato, si è ritenuto che i cristalli si accrescessero come fanno gli esseri viventi, nutrendosi per aumentare le proprie dimensioni. Purtroppo, in assenza di osservazioni sistematiche e ben documentate della deposizione di nuovo materiale sulle facce esterne dei cristalli, si è dovuto attendere il XIX secolo per razionalizzare le diverse osservazioni e comprendere che l'affascinante ipotesi dei cristalli viventi era infondata.

A cavallo tra 1800 e 1900 ebbero inizio diversi studi focalizzati su singoli aspetti della crescita dei cristalli che posero le basi per la comprensione dei processi di crescita cristallina. La crescita di cristalli è un fenomeno molto complesso che comprende sia aspetti termodinamici, legati all'equilibrio chimico tra il cristallo e l'ambiente circostante, sia aspetti della cinetica di crescita e dei suoi meccanismi.

Nel 1878, Josiah Willard Gibbs ricavò la **forma di equilibrio** di un cristallo dettata dal raggiungimento del minimo di energia superficiale.¹⁰ Alla fine del XIX secolo, diversi esperimenti di crescita effettuati su cristalli resi sferici mostrarono che un cristallo è delimi-

¹⁰La tensione interfacciale (γ) di un solido, in analogia con i liquidi, corrisponde al lavoro da fornire per incrementare di un'area unitaria la superficie di separazione solido-ambiente. Il termine γ rappresenta l'energia specifica di superficie della fase cristallina in presenza dei rispettivi vapori o, con un'approssimazione non troppo drastica, nel vuoto, oppure la tensione superficiale al contatto con un liquido.

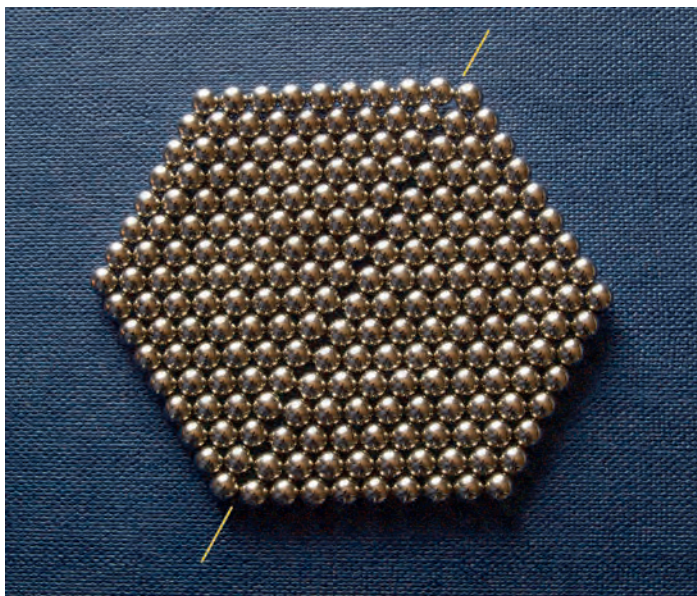


Figura 7.22: Modello di cristallo bidimensionale costruito con sfere di materiale magnetico. Un difetto di impilamento corre lungo la linea gialla, che evidenzia due filari adiacenti di sfere posizionati in maniera errata. Il difetto provoca una leggera traslazione delle due metà del cristallo bidimensionale l'una relativamente all'altra.

tato dalle facce dotate della minore velocità di crescita. Nel 1901, George Yuri Victorovitch Wulff affinò la teoria considerando le energie di superficie delle facce del cristallo e propose la costruzione geometrica della forma di equilibrio che porta il suo nome.

La costruzione delle strutture periodiche dei cristalli avviene attraverso la formazione di un aggregato iniziale e del suo successivo accrescimento fino al cristallo maturo. L'insieme di questi aspetti è di tale complessità che, a tutt'oggi, una soluzione globale al problema non esiste, e forse non esisterà ancora per tempi lunghi. La formazione di nuovi individui cristallini all'interno di un liquido puro o di una soluzione (solida, liquida o gassosa) viene detta **nucleazione**. La nucleazione corrisponde alla creazione di una nuova fase cristallina¹¹ all'interno di un liquido o di una soluzione (solida, liquida o gassosa).

In un sistema soprasaturo esente da particelle estranee la nucleazione è detta **omogenea** in quanto avviene a partire da un mezzo fisicamente omogeneo. In generale, i cristalli, naturali o artificiali, iniziano a formarsi quasi nello stesso istante in punti diversi della soluzione o del fuso soprasaturi. Inizialmente essi si accrescono senza interferire tra di loro ma, quando vengono a contatto a causa delle aumentate dimensioni, terminano di crescere nelle zone di contatto, mentre nuovo materiale si deposita sulle superfici libere; si forma così un aggregato **policristallino** anziché un unico cristallo. Questo accade tipicamente nei metalli, nelle rocce magmatiche e nel cioccolato, dove l'abbassamento della temperatura

¹¹In termodinamica con fase si intende una porzione fisicamente omogenea e distinta di un sistema, ad esempio un gas (anche in miscela), un liquido puro o una soluzione (non necessariamente liquida), un solido puro.

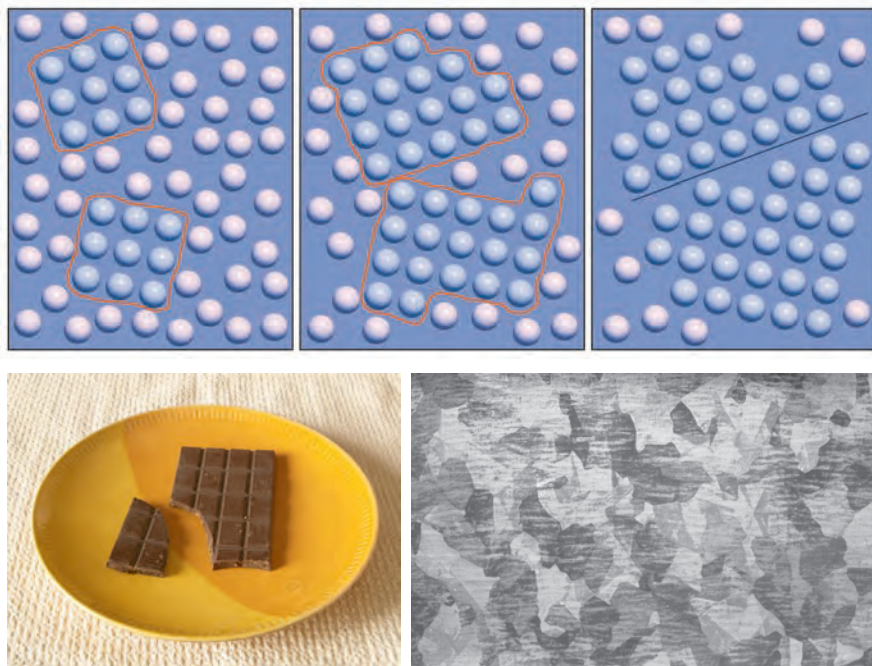


Figura 7.23: In alto: modello della fase di accrescimento di due cristalli distinti (racchiusi dal profilo rosso). Le sfere azzurre fanno parte del solido cristallino mentre le sfere rosa sono libere di traslare all'interno di una fase fluida (un gas, un fuso o una soluzione). Il processo di accrescimento porta gradualmente a contatto i due cristalli, immobilizzandoli al termine del processo e generando un agglomerato policristallino senza specifiche orientazioni reciproche tra i diversi cristalli. In basso: due esempi di aggregati policristallini, la massa di cristalli microscopici dei grassi contenuti nel burro di cacao del cioccolato e la trama di cristalli di zinco metallico presente sulla superficie di lamiere zincate per proteggerle dalla corrosione. I cristalli di zinco, di dimensioni centimetriche, appaiono chiaramente con orientazioni casuali e una forma irregolare dovuta ai contatti laterali che impediscono uno sviluppo libero nelle diverse direzioni.

provoca la comparsa nella massa fusa di numerosissimi piccoli cristalli, che, ingrossandosi gradualmente, si uniscono in un'unica massa policristallina con orientazioni casuali dei singoli individui (Figura 7.23).

La trattazione termodinamica dei processi di nucleazione omogenea consente di capire alcuni aspetti fondamentali dello stadio che porta alla formazione dei cristalli. Tralasciando il formalismo fisico-matematico si ricava che, in generale, per nucleare un cristallo è necessario un livello critico minimo della soprasaturazione, come osservato sperimentalmente da Ostwald, che corrisponde al superamento di una barriera di energia. Le unità di crescita libere in soluzione si devono aggregare spontaneamente (con l'aiuto dei moti casuali di traslazione) per formare il primo abbozzo di cristallo. Nel compiere questa operazione, alcune molecole (da intendersi nell'accezione generale della nota a pagina 142) del futuro cristallo si troveranno all'interno dell'aggregato iniziale, stabilizzate dalle interazioni reci-

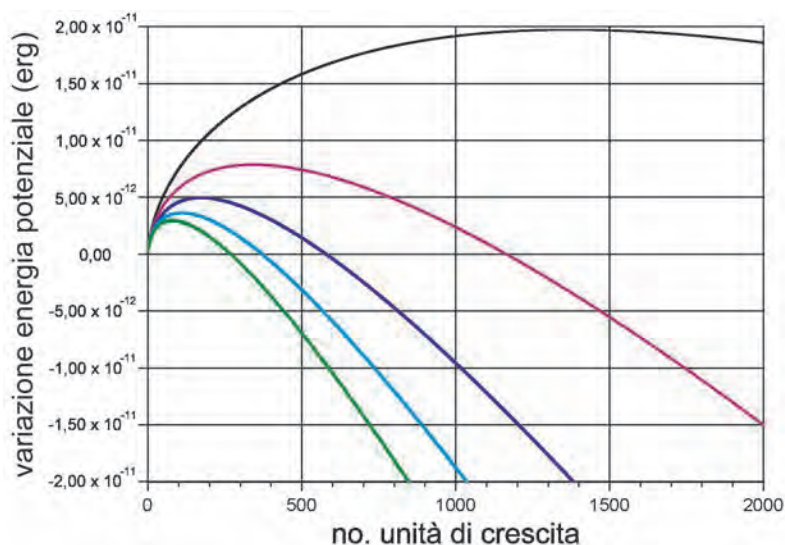


Figura 7.24: Energia potenziale per la nucleazione di cristalli di gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in funzione del numero di unità di crescita e per diversi valori della soprasaturazione β (si veda la definizione in nota a pagina 142). Passando da $\beta = 2$ (curva nera) a $\beta = 3, 4, 5, 6$ (curve viola, blu, azzurro, verde) la dimensione del nucleo critico, letta in corrispondenza del massimo di ciascuna delle curve, si riduce da *ca.* 1400 a *ca.* 70 unità di crescita per la soprasaturazione più elevata. Nello stesso ordine, la barriera di energia da superare passa da $2 \cdot 10^{-11}$ erg per $\beta = 2$ a $3 \cdot 10^{-12}$ erg per $\beta = 6$.

proche, mentre altre molecole saranno situate sulla periferia dell'embrione cristallino, in condizioni meno favorevoli dal punto di vista dell'energia potenziale, a causa delle interazioni con l'ambiente esterno e del minor numero di interazioni coesive stabilizzanti. Tanto più un aggregato di atomi, ioni o molecole è di dimensioni ridotte, tanto maggiore è la sua energia potenziale a causa dell'elevato rapporto superficie/volume. Questa condizione implica il superamento di una barriera di energia potenziale durante la costruzione del nucleo cristallino, poiché l'energia del sistema dipende dal numero di unità di crescita che lo costituiscono. In Figura 7.24 è riportato un diagramma di energia potenziale¹² in funzione del numero di molecole presenti nel nucleo; all'aumentare della taglia dell'aggregato, l'energia potenziale del sistema aumenta (prevalgono gli effetti di superficie) fino a raggiungere un valore massimo oltre il quale l'aggiunta anche di una sola unità di crescita al nucleo cristallino provoca una diminuzione dell'energia del sistema. L'aggregato corrispondente al massimo di energia potenziale è detto **nucleo critico**; la perdita di un'unità di crescita dal nucleo critico comporta la dispersione dell'aggregato, dato che il sistema in questo modo si stabilizza. Analogamente, l'aggiunta di un'unità di crescita al nucleo critico lo stabilizza definitivamente, consentendogli di evolvere a cristallo macroscopico.

Le equazioni termodinamiche riportate in forma grafica in Figura 7.24 sottolineano un altro importante risultato: la taglia del nucleo critico diminuisce al crescere del valore di

¹²1 erg = 10^{-7} J = $2,39 \cdot 10^{-8}$ cal; 1 J = 0,239 cal; 1 cal = 4,185 J.

soprasaturazione β , ovvero il più piccolo aggregato che per aggiunta di un'unità di crescita può sopravvivere diviene sempre più piccolo, quindi più facile ad ottenersi attraverso gli urti casuali tra molecole. L'abbassamento della barriera di energia potenziale al crescere della soprasaturazione rende sempre più probabili gli eventi di nucleazione, fino ad avere un livello di soprasaturazione per cui la **frequenza di nucleazione** diventa apprezzabile, con l'apparizione in breve tempo di nuclei e quindi nuovi cristalli (Figura 7.25).

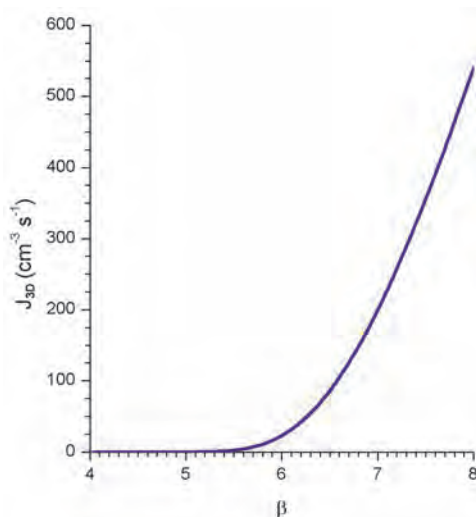


Figura 7.25: Frequenza di nucleazione J_{3D} (numero di nuclei per cm^3 e per secondo) calcolata per i cristalli di gesso in funzione della soprasaturazione β . Alle basse soprasaturazioni prevale il termine energetico interfacciale (ovvero la destabilizzazione dovuta all'esistenza della superficie di separazione solido-ambiente), che sfavorisce la formazione dei nuclei, con frequenze di nucleazione pressoché nulle. Superata una soglia critica di soprasaturazione, la frequenza di nucleazione cresce esponenzialmente fino a raggiungere valori elevatissimi, caratteristici della zona di labilità.

In un sistema chiuso (che non può scambiare materia con l'ambiente esterno) alla temperatura assoluta T ,¹³ la frequenza di nucleazione tridimensionale J_{3D} , ovvero il numero di individui cristallini per unità di tempo e di volume che superano la taglia critica d_{crit} , ha la seguente espressione:

$$J_{3D} \propto e^{[-\gamma_{cr}^3 / T^3 (\log \beta)^2]} \quad (7.1)$$

dove γ_{cr} rappresenta la tensione interfacciale (si veda la nota a pagina 161) tra il nucleo cristallino e la soluzione, β è la soprasaturazione rispetto alla fase che si vuole cristallizzare. L'equazione 7.1 indica che alla temperatura T la probabilità che si formi un nucleo cristallino all'interno di una soluzione soprasatura è tanto più alta quanto più alta è la soprasaturazione β e quanto più bassa è la tensione interfacciale γ_{cr} . La tensione interfacciale

¹³L'unità di misura della temperatura nel Sistema Internazionale è il Kelvin (simbolo K). Un Kelvin viene definito come 1/273,16 della temperatura al punto triplo dell'acqua (la condizione per cui acqua liquida, ghiaccio e vapore acqueo coesistono in equilibrio). Sulla scala Celsius, 0 °C corrispondono a 273,15 K. La scala Kelvin, fondamentale in fisica e termodinamica, non può assumere valori negativi nei sistemi macroscopici (zero assoluto).

è il termine dominante, poiché compare con la terza potenza nell'esponenziale, mentre la soprasaturazione β appare alla seconda potenza ed è "compressa" dalla funzione logaritmo. Per valori molto elevati della soprasaturazione si avrà una nucleazione esplosiva, con la formazione di migliaia o milioni di nuovi individui cristallini che, dovendo competere per l'eccesso di soluto, risulteranno di piccola taglia anche alla fine del processo di crescita; in tali casi si parla di **precipitazione**, più che di cristallizzazione. La trattazione termodinamica permette anche di stimare il diametro del nucleo critico in grado di evolvere a cristallo, d_{crit} , mediante la seguente espressione:

$$d_{crit} \propto \frac{\gamma_{cr}}{\log \beta} \quad (7.2)$$

Le equazioni 7.1 e 7.2 esprimono in maniera evidente il fatto che la nucleazione omogenea è controllata dalla tensione interfacciale e dalla soprasaturazione.

Dato che è pressoché impossibile avere ambienti di crescita totalmente esenti da particelle estranee, normalmente è attiva la **nucleazione eterogenea**, tramite l'ausilio dei corpi estranei presenti all'interno della fase soprasatura, incluse le pareti del recipiente per la crescita. La presenza di superfici preformate, anche se appartenenti a solidi amorfi o a solidi cristallini diversi dalla specie rispetto alla quale il sistema è soprasaturo, aiuta la formazione dei nuclei, in quanto abbassa la barriera di potenziale per la nucleazione, offrendo superfici su cui le molecole di soluto si possono aggregare. L'abbassamento dell'energia potenziale di attivazione comporta una riduzione della soprasaturazione minima per la quale la frequenza di nucleazione diventa tangibile. Tanto più efficacemente le superfici estranee interagiscono con le molecole di soluto, tanto minore sarà la barriera da superare e tanto maggiore sarà la probabilità di eventi di nucleazione. In pratica, si va dal caso più generale di interazioni senza relazioni strutturali specifiche tra la superficie delle particelle estranee e le molecole dell'embrione cristallino, al caso opposto di **adsorbimento**¹⁴ delle molecole di soluto su superfici estranee aventi precise relazioni strutturali e di orientazione con il nascente cristallo. Questo fenomeno prende il nome di **epitassia** e riveste un ruolo fondamentale sia per la crescita artificiale di cristalli [92], che per la crescita in natura di sistemi inanimati (Figura 7.26) e viventi (biomineralizzazione). Una classica interazione epitassiale è quella tra l'acqua solida e lo ioduro di argento (AgI), sfruttata per favorire la nucleazione dei cristalli di ghiaccio all'interno delle nubi temporalesche, grazie alle similitudini esistenti tra la struttura cristallina del ghiaccio e la disposizione degli ioni argento e ioduro in AgI. Un altro esempio classico la crescita epitassiale riguarda i cristalli di nitrato di sodio (NaNO_3) su calcite (CaCO_3) (Figura 7.27); si è già discusso a pagina 148 delle similitudini strutturali tra questi due solidi ionici (Figura 7.14), quindi non deve sorprendere il fatto che esistano evidenti interazioni epitassiali.

A questo punto, non abbiamo ancora fornito una risposta alla domanda: Quali sono i meccanismi che consentono a un cristallo di crescere, raggiungendo dimensioni lineari di alcuni metri, come per alcuni esemplari naturali di quarzo e di gesso? Si è già detto che un cristallo cresce attraverso la deposizione di nuove molecole sulle sue facce: esse rivestono, pertanto, un ruolo fondamentale nel determinare i meccanismi e le velocità di crescita dei cristalli, inclusi gli effetti di sostanze estranee che possono interferire con la crescita.

¹⁴L'adsorbimento è un importante fenomeno chimico-fisico che consiste nell'accumulo di una o più sostanze presenti in una fase fluida (liquida o gassosa) sulla superficie di una fase condensata (tipicamente un solido). Le specie chimiche adsorbite (atomi, ioni o molecole) instaurano interazioni quali forze di dispersione o elettrostatiche, oppure legami a idrogeno sulla superficie di separazione tra la fase fluida e la fase condensata.

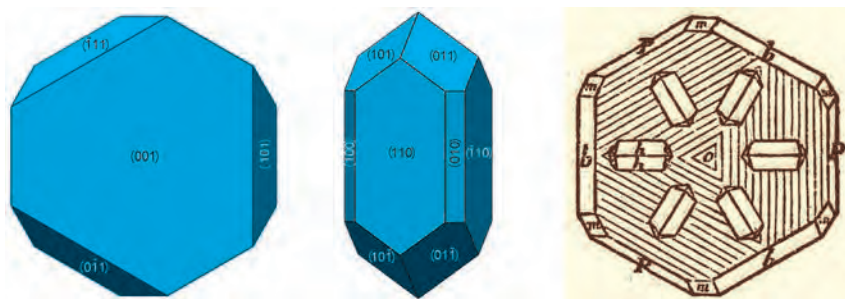


Figura 7.26: Una tipica epitassia in ambito mineralogico: la cristallizzazione del rutilo (al centro, uno dei polimorfi noti del biossido di titanio, TiO_2) sull'ematite (a sinistra, ossido di ferro(III), Fe_2O_3) porta alla formazione di aggregati in cui le orientazioni dei cristalli di rutilo rispetto al substrato di ematite sono determinate dalle relazioni geometriche esistenti tra le facce di contatto dei due minerali. A destra illustrazione dell'epitassia rutilo/ematite tratta da *Atlas der Krystallformen* di V. M. Goldschmidt [93].

La trattazione della crescita cristallina secondo la termodinamica classica tralascia la struttura atomica delle facce, che riveste, invece, un ruolo fondamentale per la comprensione dei meccanismi di crescita. In un ambiente soprasaturo, il flusso di unità di crescita (atomi, ioni o molecole) verso le facce del cristallo è superiore al flusso in condizioni di equilibrio termodinamico, e il numero di unità di crescita che si “ancorano” alla superficie del cristallo è superiore al numero di quelle che la abbandonano. Il risultato netto è

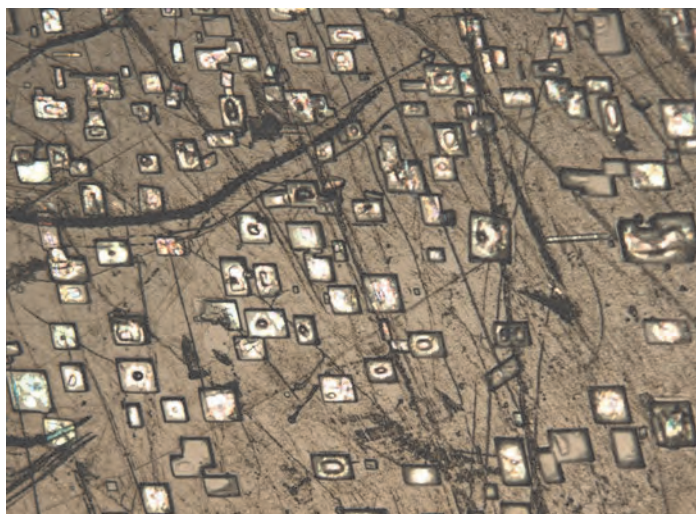


Figura 7.27: Piccoli cristalli di NaNO_3 (ca. $50\ \mu\text{m}$) cresciuti sulla faccia (104) della calcite. Praticamente tutti i cristalli di nitrato di sodio si presentano con la medesima orientazione, grazie alla crescita epitassiale dovuta alle forti similitudini tra le strutture superficiali di questi due solidi ionici.

l'avanzamento, parallelamente a se stesse, delle facce, ovvero la crescita del cristallo.

Un primo passo verso la comprensione delle cinetiche di crescita dei cristalli venne compiuto nel 1922 da Max Volmer, che postulò l'esistenza di adsorbimento delle unità di crescita sulla superficie del cristallo e la loro diffusione superficiale, proponendo che l'aggancio dei nuovi strati di materia alle facce in crescita avvenga mediante un processo di **nucleazione bidimensionale** (Figura 7.28). Nel 1927 fu la volta di Walther Ludwig Julius Kossel a postulare la presenza di difetti strutturali sulle superfici in crescita, indicando i **gradini** e le posizioni di *kink*¹⁵ come posizioni attive per l'incorporazione delle unità di crescita (Figura 7.28 in alto). La presenza di queste inhomogeneità strutturali consente la ripetizione degli eventi di aggancio delle unità di crescita ai *kink* e al bordo dei gradini di scala molecolare presenti sulle superfici dei cristalli. Un approccio simile venne proposto anche da Ivan Nikolov Stranski nel 1928.

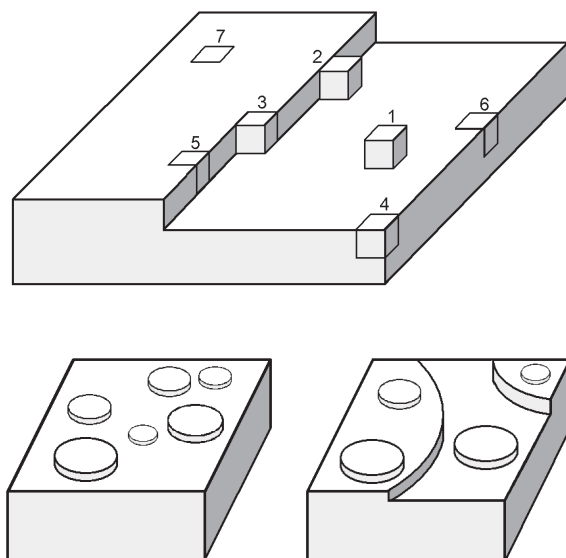


Figura 7.28: In alto: i più importanti tipi di sito sulla faccia di un cristallo: unità di crescita cubica 1) adsorbita sulla superficie; 2) adsorbita al gradino; 3) e 4) adsorbita al *kink*; 5) e 6) inserita nel gradino; 7) inserita nella terrazza tra due gradini. Da 1 a 7 aumenta il numero di interazioni leganti tra l'unità di crescita e il cristallo. In basso: rappresentazione schematica della nucleazione bidimensionale con il modello polinucleare (a sinistra) e il modello con nucleazione multipla (a destra).

Le teorie citate prevedono dunque la nucleazione di **isole bidimensionali** (Figura 7.28 in basso) sulle facce del cristallo. Un'isola bidimensionale, se riesce a superare una taglia critica determinata dal valore di soprasaturazione, analogamente a quanto accade per la nucleazione tridimensionale, si espande lateralmente sulla superficie, provocando

¹⁵Il termine anglosassone *kink* non è traducibile in italiano con un significato aderente al contesto della crescita cristallina. In tedesco il termine equivalente corrisponde all'italiano *posizione di mezzo cristallo* (le posizioni 3 e 4 in Figura 7.28).

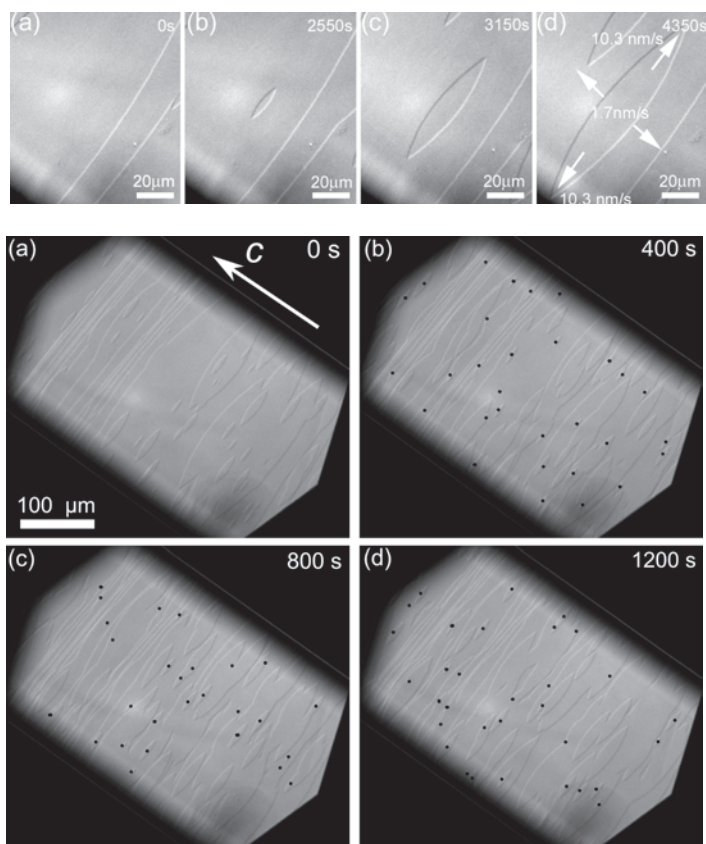
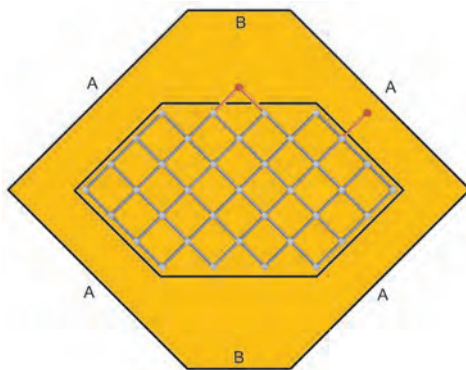


Figura 7.29: In alto: immagini acquisite in tempo reale con un microscopio ottico confocale, relative alla superficie (110) del polimorfo tetragonale del lisozima. Il lisozima, una proteina enzimatica con elevata attività battericida, è presente nel liquido lacrimale e nella saliva di numerosi animali oltre che nell'albume d'uovo di gallina. In b) si osserva la nascita e la successiva espansione laterale di un nucleo bidimensionale sulla superficie (immagini c-d). In basso: una vista più generale della superficie del cristallo di lisozima che mostra (a) numerose isole bidimensionali e la successiva sequenza di eventi di nucleazione bidimensionale (b-d) sulla superficie del cristallo, indicati dai punti neri. Per entrambe le sequenze di immagini viene riportato l'intervallo di tempo intercorso tra un'immagine e la seguente. Per gentile concessione di Alexander van Driessche, Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Università di Granada, Spagna.

la crescita del cristallo. Gli eventi di nucleazione bidimensionale si susseguono nel tempo sulle diverse facce e sostengono la crescita del cristallo. La conferma sperimentale di questo meccanismo è venuta nell'arco di svariati decenni dallo studio della morfologia superficiale dei cristalli, inizialmente in condizioni *ex situ* mediante l'uso della microscopia ottica e, successivamente, con le microscopie elettroniche. Negli ultimi 20 anni molti studi sono

Figura 7.30: Rappresentazione schematica di un cristallo bidimensionale con struttura cristallina a maglia quadrata e delimitato da “facce” di tipo A e B. Una nuova unità di crescita (sfere rosse) che occupi una posizione reticolare sulla faccia A interagisce con una sola molecola già parte del cristallo (sfere blu); viceversa, la faccia B consente di instaurare due interazioni con ciascuna nuova unità. Ne consegue una maggiore velocità di crescita delle facce B rispetto alle facce A, come schematizzato dal profilo esterno del cristallo che corrisponde a uno stadio più avanzato della crescita.



stati condotti direttamente *in situ*, su cristalli in crescita, mediante la microscopia a forza atomica, a effetto tunnel e, recentemente, con la microscopia ottica confocale. In Figura 7.29 sono mostrate alcune isole bidimensionali sulla superficie di cristalli della proteina lisozima, studiata in tempo reale mediante la microscopia ottica confocale.

La crescita per nucleazione bidimensionale richiede l'esistenza di una soprasaturazione minima, al di sotto della quale non è possibile superare le barriere energetiche necessarie alla creazione dei nuclei bidimensionali. Gli aggregati bidimensionali di molecole presentano una frazione cospicua di unità di crescita situate sul perimetro delle isole, una condizione energeticamente sfavorevole a causa delle interazioni con l'ambiente di crescita, analogamente agli effetti di superficie già descritti per la nucleazione tridimensionale. La stima della soprasaturazione minima per attivare la nucleazione bidimensionale è però in contrasto con l'osservazione sperimentale che i cristalli possono crescere anche a soprasaturazioni molto basse, ove la nucleazione bidimensionale è inattuabile. Come verrà descritto poco più avanti, la soluzione a questo enigma venne a opera di Frederick Charles Frank, con l'introduzione del ruolo esercitato dai difetti presenti nei cristalli.

Per comprendere i modelli di crescita alternativi alla nucleazione bidimensionale, è necessario descrivere brevemente la relazione esistente tra la velocità di crescita delle facce e le caratteristiche strutturali delle stesse. Come potranno osservare coloro che si cimenteranno con le Ricette riportate nel Capitolo 8, ciascuna sostanza presenta una morfologia dei cristalli caratteristica, anche se con variazioni da esperimento a esperimento. La morfologia esterna è determinata dalla velocità relativa di crescita delle diverse facce, raggruppate in facce equivalenti per la presenza di elementi di simmetria, e dipende sia da fattori interni, la struttura cristallina, che da fattori esterni, ovvero le condizioni di crescita.

In Figura 7.30 è rappresentato un ipotetico cristallo bidimensionale con struttura a maglia quadrata; ogni unità forma interazioni intermolecolari di uguale intensità con quattro dei primi vicini (indicate dai segmenti pieni). Un'unità di crescita in arrivo può formare una sola interazione intermolecolare con la faccia A, mentre la faccia B consente la formazione di due interazioni, liberando il doppio di energia rispetto alla faccia A. In generale, tanto più numerose e robuste sono le interazioni intermolecolari tra le unità di crescita e le superfici del cristallo, tanto maggiore sarà l'energia liberata in seguito all'incorporazione definitiva delle unità di crescita nel cristallo. La crescita delle facce deriva da processi

opposti: alcune unità di crescita dall'ambiente arrivano al cristallo mentre altre unità lo abbandonano. Il risultato netto, crescita o dissoluzione del cristallo, dipende dalle velocità relative dei due processi. Nell'esempio attuale, la probabilità che un'unità possa lasciare la superficie B è più piccola rispetto alla faccia A, grazie alla maggiore energia di interazione con la superficie. Quindi le facce B cresceranno più velocemente delle facce A assumendo una minore importanza morfologica,¹⁶ come si può dedurre osservando il profilo esterno del cristallo; se il rapporto tra le due velocità di crescita è particolarmente elevato o se la crescita si protrae sufficientemente a lungo, le facce B possono addirittura scomparire dalla forma finale del cristallo. Estendendo questo semplice modello fisico al caso tridimensionale, detto **cristallo di Kossel** (Figura 7.31), si ottengono risultati estremamente utili per comprendere le caratteristiche generali dei meccanismi di crescita cristallina. Come nell'esempio precedente, l'unità di crescita del cristallo di Kossel è un cubo con interazioni forti con sei primi vicini; un'unità di crescita potrà avere al massimo tre interazioni per l'aggancio alla superficie, come per i siti *kink*.

A partire dalla fine del XIX secolo, sono stati fatti diversi tentativi per sviluppare modelli termodinamici e cinetici in grado di calcolare la morfologia di equilibrio (un cristallo in equilibrio con l'ambiente in cui è immerso minimizza la sua energia superficiale, un problema termodinamico) e la morfologia di crescita (determinata dalla cinetica di crescita delle facce) dei cristalli. Nel 1955, Piet Hartman e W. G. Perdok proposero un'innovativa, quanto efficace, analisi delle strutture cristalline per classificare i piani cristallografici di un cristallo e le potenziali facce di crescita, in base al numero e alle direzioni di sviluppo di interazioni intermolecolari forti tra le unità di crescita. La **teoria PBC** di Hartman e Perdok (da *Periodic Bond Chains*, catene periodiche di legame)¹⁷ suddivide le facce in tre categorie sulla base del numero di catene di legame presenti all'interno di un opportuno strato parallelo ai diversi piani (*hkl*). Come mostrato in Figura 7.31, le facce che contengono almeno due catene periodiche non parallele (le quali generano una rete bidimensionale di legami intermolecolari forti) sono dette F (da *flat*, piana, liscia), le facce che contengono solo una catena periodica (che genera filari monodimensionali di legami intermolecolari) sono dette S (da *stepped*, a gradinata), le facce che non contengono catene periodiche sono dette K (da *kinked*, contenenti solo le posizioni di *mezzo cristallo* citate in precedenza).

Nel medesimo ordine, le facce F del cristallo di Kossel possono dare un solo legame intermolecolare con un'unità di crescita, le facce S possono dare due legami con un'unità entrante e, infine, le facce K possono dare ben tre legami intermolecolari, come evidenziato in Figura 7.31. Analogamente al cristallo bidimensionale di Figura 7.30, le facce K mostrano la velocità di crescita più elevata, seguite dalle facce di tipo S, mentre le facce piane F sono le più lente ad avanzare parallelamente a se stesse:

$$v_K > v_S > v_F \quad (7.3)$$

dove v_K , v_S , v_F rappresentano rispettivamente le velocità di avanzamento parallelamente a se stesse delle facce di tipo K, S e F. Di conseguenza, la morfologia di crescita di un cristallo è, in generale, dominata dalle facce di tipo F, mentre le facce S e K solitamente hanno una velocità di crescita talmente elevata da non apparire nei cristalli maturi.

¹⁶Lo sviluppo areale di ciascuna faccia.

¹⁷Nel contesto della teoria di Hartman e Perdok il termine catena di legame va inteso come interazione intermolecolare tra le unità di crescita. Poiché i solidi possono essere costituiti da atomi neutri, ioni monoatomici e/o poliatomici o molecole discrete, le catene di legame della teoria PBC possono coincidere con la nozione di legame chimico, come nel caso dei metalli e dei solidi ionici.

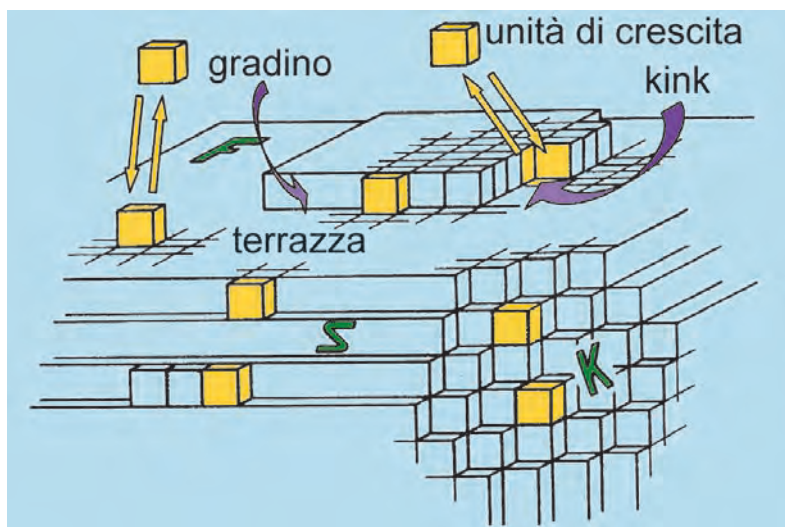


Figura 7.31: Il cristallo di Kossel è costituito da cubetti che rappresentano le unità di crescita. Limitando le interazioni tra unità ai soli primi vicini, sono evidenziate le facce con carattere F, S e K secondo la teoria PBC. Per gentile concessione di Dino Aquilano, Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Torino.

Come conseguenza di questo risultato generale, le teorie della crescita cristallina si occupano estesamente dei fenomeni chimico-fisici che interessano le facce con carattere F; esse possono crescere a velocità apprezzabile solo se vi è un numero sufficiente di siti in grado di instaurare interazioni robuste con le unità di crescita in arrivo. Al riguardo, diventa rilevante la morfologia delle superfici dei cristalli su scala molecolare, in particolare la presenza di difetti. Le facce F possono essere ulteriormente suddivise in base all'assenza o presenza di **difetti superficiali**. Nel caso di facce F prive di difetti, le unità di crescita possono incontrare solo pochi siti *kink* (sempre presenti per temperature superiori allo zero assoluto) e i siti di adsorbimento sulle terrazze, caratterizzati da un solo legame intermolecolare (Figura 7.31 in alto a sinistra). Le unità di crescita adsorbite sulla faccia possono diffondere muovendosi sulla superficie; essendo ancorate debolmente, possono abbandonare la faccia oppure urtarsi tra di loro dando luogo ad aggregati bidimensionali, che si dissolvono se non superano la taglia critica. In analogia con la nucleazione tridimensionale, la barriera di attivazione e la taglia critica dei nuclei bidimensionali diminuiscono con il crescere della soprasaturazione β . Per ottenere frequenze di nucleazione bidimensionale accettabili e quindi osservare la crescita delle facce F esenti da difetti, è necessario raggiungere soprasaturazioni elevate, dell'ordine del 10% di soluto in eccesso. Come si è detto, le facce F possono crescere anche con soprasaturazioni molto basse, a volte con β inferiore a 1,001. Nel 1949, F. C. Frank propose un meccanismo alternativo alla nucleazione bidimensionale: egli suggerì un intervento attivo dei difetti strutturali, sempre presenti nei cristalli, in particolare delle **dislocazioni a vite** che emergono alla superficie di una faccia cristallina (Figura 7.32). Le dislocazioni a vite agiscono come sorgenti continue di gradini e di *kink*, necessari alla crescita delle facce. Frank, in collaborazione W. K. Burton

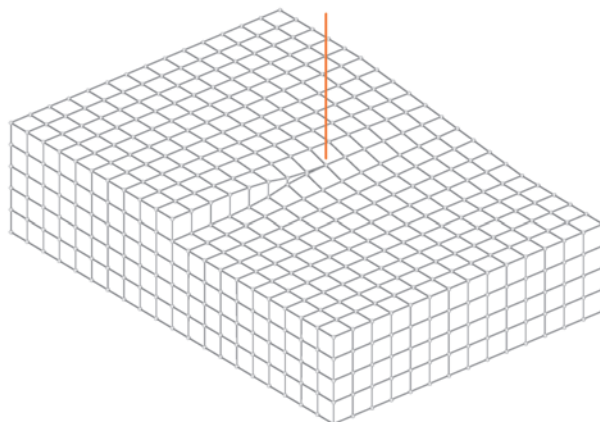


Figura 7.32: Schematizzazione di una dislocazione a vite in un cristallo di Kossel. La linea della dislocazione (tracciata in rosso) è causata da un difetto di impilamento dei piani cristallografici (a sinistra) ed emerge ortogonalmente alla faccia. Nella zona adiacente alla dislocazione, i piani sono distorti e si avvolgono elicoidalmente attorno alla linea della dislocazione.

e Nicolás Cabrera, formulò nel 1951 la **teoria BCF** (dalle iniziali dei cognomi) che descrive in maniera quantitativa la crescita delle facce F, considerando la diffusione di superficie, l'interazione tra diverse dislocazioni e altri aspetti cinetici. Pur con aggiunte successive e miglioramenti, la teoria BCF rimane tutt'ora un punto di riferimento per i meccanismi di crescita di facce F non perfette, aventi dislocazioni a vite che emergono in superficie. Utilizzando la teoria BCF, per quanto riguarda i meccanismi di crescita delle facce, e la teoria PBC, che rende conto delle relazioni tra struttura cristallina e carattere della facce, si dà ragione del fatto che alle basse soprasaturazioni le facce F crescono con **meccanismo a spirale**, grazie all'energia rilasciata quando le unità di crescita si agganciano ai bordi delle **spirali di crescita**.

Per illustrare questi concetti fondamentali, forse un po' astrusi, in Figura 7.32 è rappresentata una dislocazione a vite in un cristallo di Kossel. Questo tipo di difetto si sviluppa lungo una linea all'interno del cristallo ed è causato da un errato accomodamento delle celle unitarie (identificabili con dei semplici cubetti nel modello di Kossel). Una dislocazione a vite provoca la perdita parziale dell'allineamento della struttura superficiale. In questo modo essa fornisce i siti di aggancio per le unità di crescita, senza barriere di attivazione da superare, in accordo con la crescita a valori di soprasaturazione molto bassi. Il gradino dovuto alla presenza di una dislocazione a vite può accogliere le unità di crescita rigenerandosi continuamente a causa della distorsione dei piani cristallografici attorno alla linea della dislocazione).

Quando cresce, un gradino avanza lungo la faccia parallelamente a se stesso ma, essendo generato dalla dislocazione, giace su un piano che si avvolge elicoidalmente attorno alla linea della dislocazione. Come conseguenza, si genera una particolare tipologia di struttura superficiale centrata sulla dislocazione: la **spirale di crescita** (Figure 7.33 e 7.34). Il gradino generato da una dislocazione a vite deve rispettare le stesse condizioni termodinamiche illustrate per la formazione dei nuclei bidimensionali, ovvero esso può avanzare

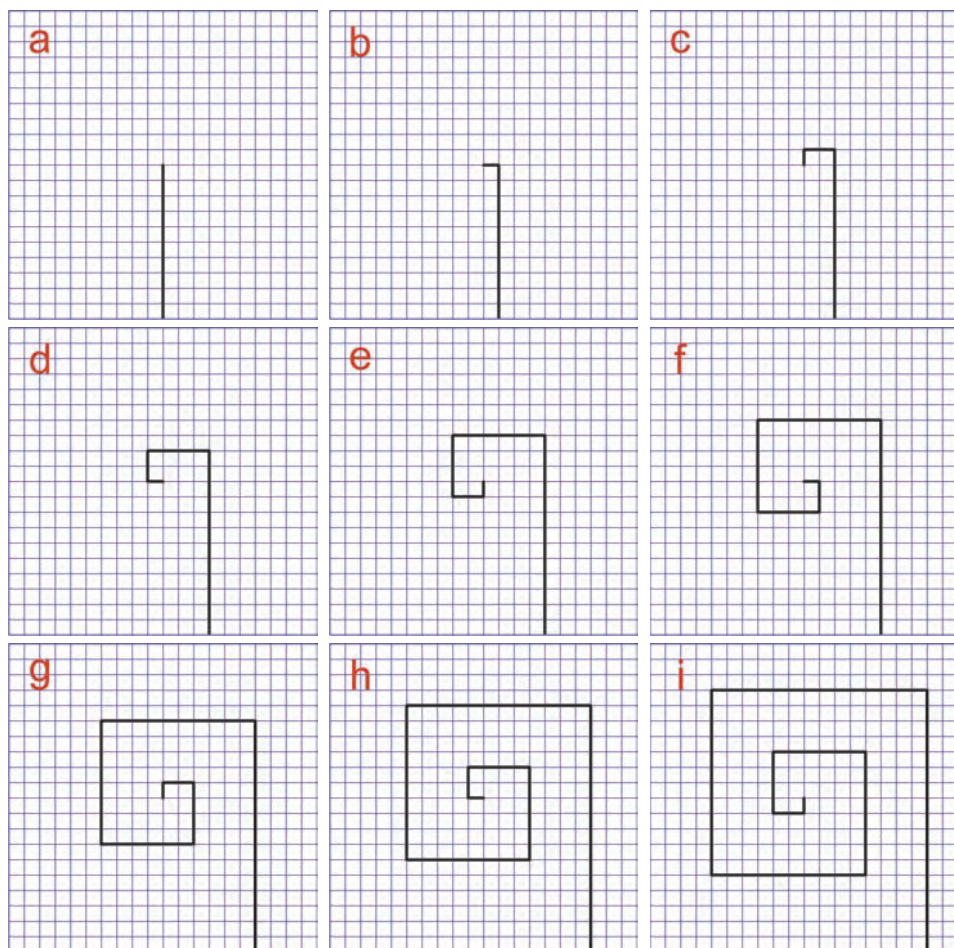


Figura 7.33: Simulazione dell'evoluzione temporale di una spirale di crescita la cui simmetria impone un nucleo critico di forma quadrata. Per la descrizione del meccanismo di formazione della spirale si faccia riferimento al testo.

lungo la superficie del cristallo solo se la sua lunghezza supera le dimensioni critiche. In conseguenza di ciò, un gradino inizialmente rettilineo evolverà gradualmente in una spirale, di forma dipendente dalla simmetria della faccia. La Figura 7.33a illustra un ipotetico cristallo visto dall'alto con una dislocazione a vite emergente nel centro della faccia. Dalla dislocazione diparte un gradino diretto verso il basso, e in analogia alla Figura 7.32, la terrazza sul lato destro del gradino si trova più in basso. La sequenza temporale di Figura 7.33 è stata costruita assumendo un nucleo bidimensionale di forma quadrata, con un diametro critico pari a un quadratino nei grafici. Il tempo che intercorre tra due immagini successive corrisponde alla crescita dei gradini pari a un quadratino. Poiché la lunghezza del gradino della Figura 7.33a è superiore alla taglia critica di un quadratino, esso può avanzare parallelamente a se stesso incorporando nuove unità di crescita, ottenendo la

configurazione della Figura 7.33b. A questo stadio, la lunghezza del nuovo gradino orizzontale, formatosi grazie alla crescita del primo gradino, è pari a un quadratino. Avendo

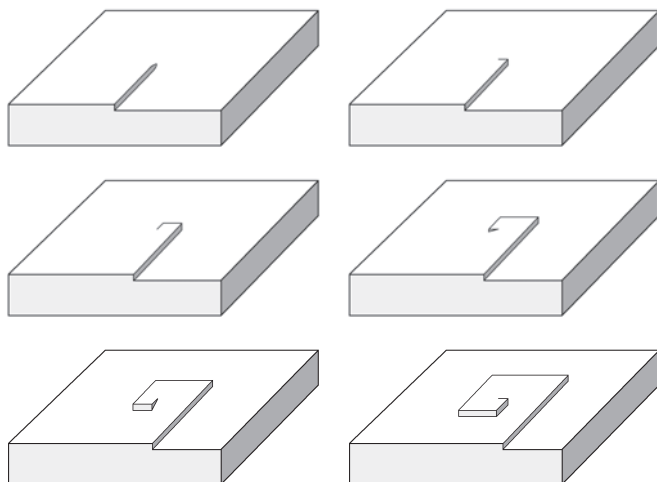


Figura 7.34: Vista prospettica della spirale di crescita simulata nella Figura 7.33a-f.

raggiunto la taglia critica, anche il nuovo gradino orizzontale può avanzare, fino ad arrivare alla condizione della Figura 7.33c. Per costruire le rimanenti immagini della sequenza è sufficiente fare crescere tutti i gradini la cui lunghezza raggiunge la dimensione critica di un quadratino. Quando si forma un nuovo gradino, a causa dell'avanzamento laterale dei gradini preesistenti, esso diviene attivo nel momento in cui la sua lunghezza supera la dimensione critica. Ripetendo le operazioni descritte, si ottiene la sequenza della Figura 7.33 e, volendo, i passaggi successivi. Si può anche notare che la distanza tra i gradini successivi della spirale è costante e corrisponde a quattro volte la taglia critica. Questa semplice costruzione geometrica dovrebbe chiarire il meccanismo che porta alla formazione delle spirali di crescita a partire dai gradini generati dalle dislocazioni a vite.

Nei casi reali, l'avvolgimento elicoidale dei piani cristallografici attorno alla linea della dislocazione è responsabile delle formazioni piramidali rappresentate schematicamente nella Figura 7.34. Le spirali di crescita hanno una pendenza molto bassa, dell'ordine di pochi gradi, ma sufficiente a garantire, mediante il loro avanzamento tangente alla superficie, un accrescimento in volume del cristallo. Poiché ogni cristallo possiede una specifica struttura di dislocazioni, esso avrà anche una specifica velocità di crescita legata all'attività delle spirali e alle loro interazioni.

Il treno di gradini emesso da una spirale di crescita genera una “collina” di forma piramidale e a bassa pendenza, che può estendersi su aree molto vaste di una faccia. Un esempio di tale struttura è mostrato in Figura 7.35, relativamente alla faccia (110) di un cristallo di solfato di potassio (K_2SO_4 , Ricetta no. 9) vista al microscopio ottico e al microscopio a forza atomica (AFM, *Atomic Force Microscope*). Si notano diverse spirali di crescita di forma rettangolare, anche se dai bordi irregolari, con numerosi macrogradini che da esse si dipartono, ricoprendo l'intera superficie. Il notevole ingrandimento consentito dal microscopio a forza atomica mette in evidenza ulteriori dettagli della parte centrale delle

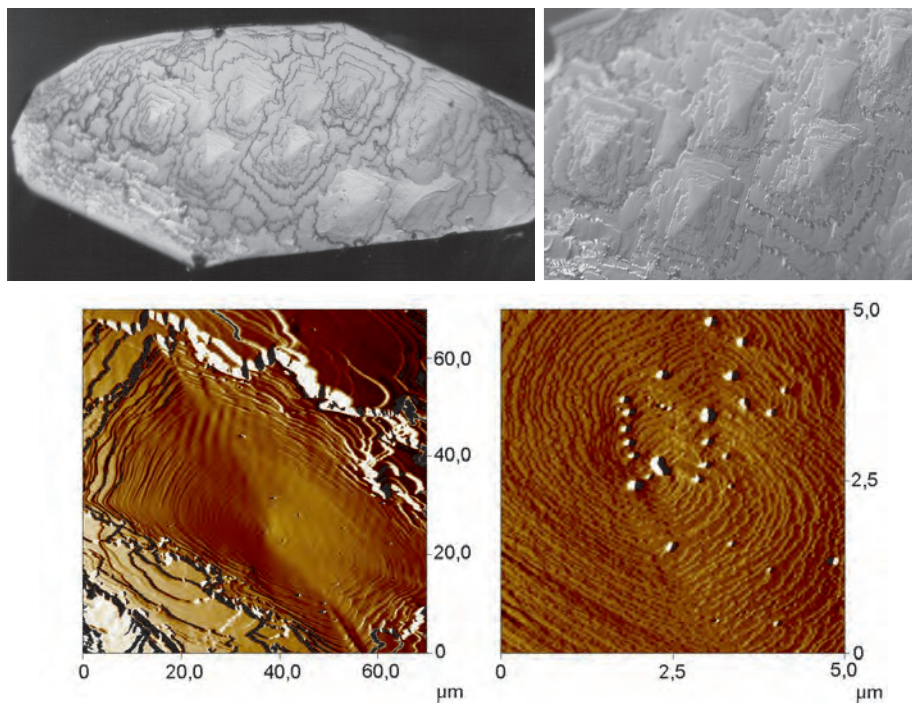


Figura 7.35: In alto: fotografie al microscopio ottico della superficie (110) di un cristallo di K_2SO_4 ; l'immagine a sinistra corrisponde a *ca.* 2 mm di larghezza. Alcune strutture piramidali di sezione rettangolare in corrispondenza delle spirali di crescita sono responsabili della crescita della faccia. In basso: immagini ottenute con un microscopio a forza atomica della medesima superficie. Il maggior ingrandimento consente di risolvere i dettagli delle numerose dislocazioni che emergono al centro di ciascuna delle spirali di crescita.

spirali di crescita; si osservano, infatti, numerose dislocazioni, strettamente raggruppate, che emettono una complessa sequenza di gradini.

Le tecniche di microscopia permettono di osservare le trasformazioni delle superfici dei cristalli anche in tempo reale, fornendo micrografie rappresentative dell'evoluzione temporale della stessa zona del cristallo (si veda l'evoluzione dei nuclei bidimensionali di Figura 7.29). In Figura 7.36 viene riportata la sequenza di crescita di un composto di coordinazione di rame acquisita in tempo reale con un microscopio a forza atomica. In alto a destra, un'immagine al microscopio ottico mostra le spirali di crescita di forma ellittica tipiche di questo cristallo. Nella parte mediana e inferiore della Figura, identificate con le lettere a-f, vengono riportate alcune immagini relative a tre spirali di crescita (indicate dalle lettere A-C). Le spirali A-C evolvono incorporando molecole di soluto ai bordi dei gradini emessi da ciascuna di esse; si noti che il bordo del gradino corrisponde a uno strato monomolecolare spesso *ca.* 14 Å. Si può osservare anche la coalescenza laterale dei gradini emessi da dislocazioni adiacenti [94].

Nonostante gli importanti risultati descritti, i numerosi parametri chimico-fisici che influenzano la crescita dei cristalli rimangono difficili da controllare. Ad esempio, durante la

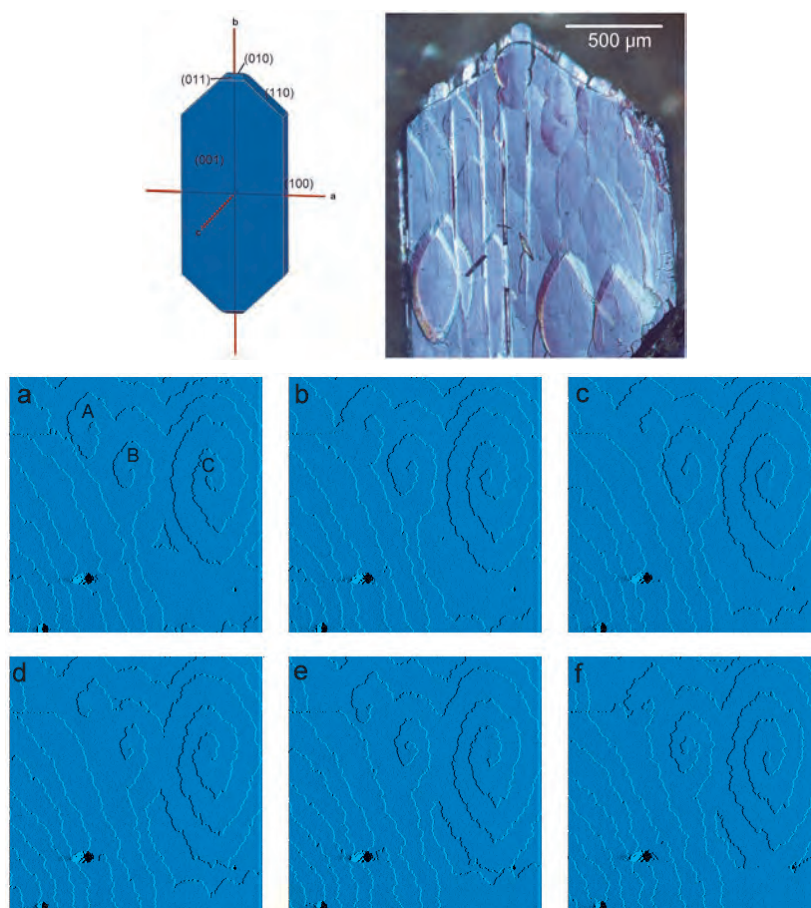


Figura 7.36: In alto: a destra un'immagine al microscopio ottico con numerose spirali di crescita di forma ellittica. In basso: tre spirali di crescita (indicate con A, B e C) osservate con un microscopio a forza atomica ad intervalli di 45 secondi. Le spirali A e B ruotano in senso antiorario mentre la spirale C ruota in senso orario (campo di vista pari a $6 \times 6 \mu\text{m}^2$).

crescita con alte soprasaturazioni (e quindi alte velocità) i gradini, normalmente di altezza pari a pochi strati molecolari, tendono a raggrupparsi per dare **macrogradini** formati da decine o persino centinaia di strati elementari (ovvero monoatomici o monomolecolari). Il meccanismo di formazione dei macrogradini è analogo a quello responsabile della formazione delle code in autostrada, quando un veicolo rallenta il flusso, provocando rallentamenti a catena e la formazione di una lunga coda di autoveicoli. La presenza dei macrogradini è deleteria per la qualità ottica e la composizione chimica del cristallo: essi sono infatti responsabili delle “velature” che rendono opaco un cristallo diffondendo la luce incidente. Le velature corrispondono a sacche di soluzione intrappolate nel solido cristallino (Figura 7.37 in alto) e implicano la presenza di sostanze estranee alla composizione chimica del cristallo. Tra le sostanze citate nel Capitolo 8, il cloruro di sodio, il solfato di rame

pentaidrato e il saccarosio sono critici da questo punto di vista.

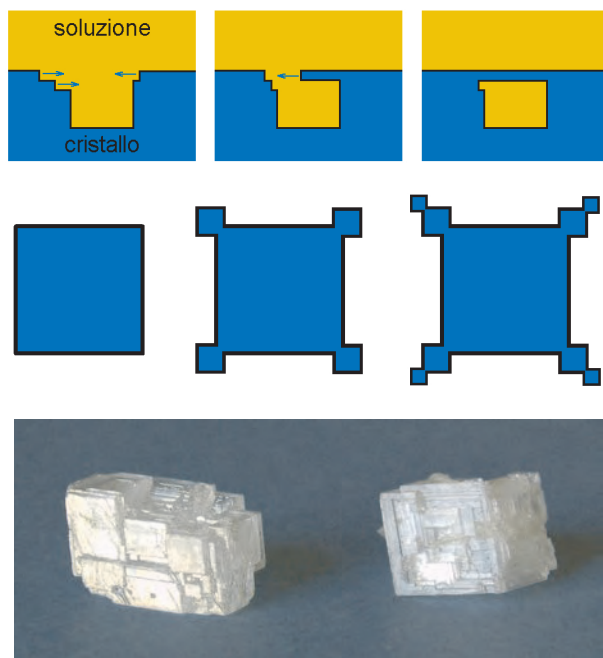


Figura 7.37: In alto: le inclusioni di soluzione all'interno del cristallo si formano quando la superficie in crescita presenta macrogradini che avanzano più velocemente degli strati sottostanti. Dall'incontro di un macrogradino con un altro strato di crescita si ha la formazione di cavità isolate che contengono piccoli volumi di soluzione. Al centro: schematizzazione dei processi che portano alla perdita della morfologia poliedrica nei cristalli. Se la velocità di crescita è eccessiva, gli spigoli e, ancor più, i vertici risentono di una soprasaturazione superiore a quella agente al centro delle facce. Come conseguenza, si ha la crescita veloce di spigoli e vertici e la formazione di facce con profilo a gradinata (tramoggia). In basso: cristalli di nitrato di sodio cresciuti in condizioni di moderata soprasaturazione presentano facce a tramoggia e numerose velature.

Nella crescita da soluzione, i processi diffusivi, che portano le molecole di soluto dalla soluzione alla superficie del cristallo e allontanano le molecole di solvente rilasciate dal soluto solvatato, rappresentano spesso lo stadio limitante la velocità di crescita e l'incorporazione del soluto nell'impalcatura cristallina. Si forma così uno strato di soluzione di confine che circonda il cristallo, con un profilo di concentrazione che dipende dalle condizioni idrodinamiche (ad esempio presenza di agitazione o soluzione stagnante). A causa della presenza dello strato limite, le facce, specialmente al centro, risentono di una soprasaturazione più bassa mentre gli spigoli, e ancor più i vertici, sono immersi in un ambiente a più alta soprasaturazione (Figura 7.37 al centro). Questa condizione può portare alla perdita della forma poliedrica convessa, un fenomeno denominato **instabilità morfologica** del cristallo. La maggiore soprasaturazione agente ai vertici e agli spigoli induce la formazione di cristalli con facce cave a scalinate, dette **facce a tramoggia**, come nella Figura 7.37 in basso,

relativa a cristalli di nitrato di sodio (NaNO_3). Il sale da cucina mostra facilmente questo fenomeno non appena la soprasaturazione supera un livello critico; si ottengono cristalli limpidi di NaCl con facce piane solo attraverso una crescita lenta, non sempre realizzabile a casa propria (si veda la Ricetta no. 5). Ogni sostanza mostra una velocità massima di crescita che consente l'ottenimento di cristalli senza velature e inclusioni di soluzione madre. La messa a punto della crescita veloce dei cristalli di KDP ha dovuto affrontare, tra tanti problemi, anche quello di limitare al massimo le differenze di concentrazione del soluto tra i vertici, gli spigoli e le facce. Allo scopo, la soluzione soprasatura viene vigorosamente rimescolata tramite la rotazione del cristallo in crescita a 30-90 rivoluzioni per minuto, alternativamente in senso orario e antiorario; in questo modo è possibile ottenere crescite pari a 12-15 mm per giorno e cristalli di ottima qualità ottica.¹⁸

7.7 Additivi e impurezze nella crescita dei cristalli

Tra i più potenti agenti in grado di influenzare la crescita dei cristalli vi sono le **impurezze**, sostanze estranee naturalmente presenti nel mezzo di crescita o aggiunte volutamente. L'argomento è oggetto di studio per le sue implicazioni teoriche (formulazione di modelli di adsorbimento, relazione tra la natura stereochimica¹⁹ dei siti di adsorbimento e la struttura molecolare dell'impurezza) e applicative, alla ricerca di miglioramenti nelle prestazioni dei più diversi manufatti cristallini. L'effetto delle impurezze è spesso negativo in termini di qualità del cristallo, ma a volte il risultato finale è visivamente spettacolare, sia nei cristalli naturali (Figure 7.38 e 7.39) che in quelli cresciuti artificialmente.

Le sostanze estranee alla natura chimica del cristallo in crescita possono esercitare una notevole influenza sulla morfologia, anche a concentrazioni di molti ordini di grandezza inferiori alla concentrazione del soluto. Nella maggioranza dei casi noti, l'impurezza provoca una diminuzione della velocità di crescita di una o più facce, tanto più marcata quanto maggiore è la sua concentrazione. A rendere difficile la comprensione del fenomeno vi sono alcune eccezioni alla casistica generale per le quali si verifica l'effetto opposto. La crescita del gesso effettuata in presenza di cloruro di sodio risulta accelerata, mentre per il fosfato trisodico (Na_3PO_4) il solfonato di dodecilbenzene esplica un effetto selettivo in funzione della sua concentrazione, bloccando le facce (010) e (001) e incrementando la velocità di crescita delle facce (100). Si ritiene che in questi casi anomali l'adsorbimento delle molecole di impurezza a bassa concentrazione agisca sui parametri termodinamici (legati alla barriera energetica per la nucleazione bidimensionale), mentre alle concentrazioni più elevate sia dominante l'azione sui parametri cinetici.

L'effetto più comune esercitato dalle impurezze, il rallentamento della crescita, appare evidente nelle curve sperimentali delle velocità di crescita in funzione della soprasaturazione: esse mantengono la stessa forma, caratteristica del meccanismo di crescita, ma vengono

¹⁸Si veda il materiale divulgativo messo a disposizione dal Lawrence Livermore National Laboratory: <http://lasers.llnl.gov/multimedia/video-gallery/kdp-crystal-growth.php> oppure <http://chemconnections.org/crystals/nif-kdp.html>

¹⁹La **stereochimica** si occupa dello studio della disposizione nello spazio degli atomi che formano le molecole e delle interazioni nello spazio tra molecole (dal greco *stereós*, per intendere la proprietà della tridimensionalità). Un caso esemplare di studio stereochimico è rappresentato dalle molecole chirali introdotte a pagina 143.



Figura 7.38: Cristalli di tormalina policroma. A sinistra un cristallo isolato con la morfologia originaria di ca. 10 cm di lunghezza. A destra un cristallo tagliato per l'impiego in gioielleria (lunghezza ca. 1 cm). I campioni, provenienti dalla Tourmaline Queen Mine (California, Stati Uniti), appartengono al Museo delle Collezioni Mineralogiche e Petrografiche presso il Dipartimento di Scienza della Terra dell'Università degli Studi di Milano.



Figura 7.39: Cristalli ottaedrici di fluorite (fluoruro di calcio, CaF_2) con impurezze che impartiscono diverse colorazioni.

spostate verso soprasaturazioni più elevate al crescere della concentrazione dell'impurezza. Questo risultato depone a favore dell'assenza di modifiche del meccanismo di crescita.

È opportuno tenere presente che le molecole del solvente possono comportarsi da impurezza nei riguardi del cristallo. L'effetto è più marcato quando le molecole del solvente e del soluto sono strutturalmente simili, perché l'integrazione del soluto nel cristallo è resa difficile dalla competizione tra solvente e soluto per i siti di crescita.

La descrizione quantitativa dell'azione delle impurezze richiede lo sviluppo di opportuni, spesso complessi, modelli di adsorbimento. Secondo il **meccanismo di azione strutturale**, le impurezze formano un strato monomolecolare adsorbito sulla faccia, grazie a favorevoli relazioni strutturali con la superficie del cristallo (dimensioni della cella unitaria bidimensionale e tipologia delle interazioni). In alternativa, il **meccanismo cinetico** assume che, in base alla natura del solvente e del cristallo, le molecole delle impurezze possano essere adsorbite in siti diversi: sulle terrazze delle facce, nei gradini o nei *kink*. Nell'ultimo caso, una concentrazione estremamente ridotta di impurezza può provocare drastici effetti sulla cinetica di crescita. Ad esempio, per inibire completamente la crescita del solfato di bario (BaSO_4) è sufficiente "avvelenare" il 5% della superficie con acidi fosfonici. L'adsorbimento nel gradino ha effetti sulla sua velocità di propagazione laterale; le teorie cinetiche

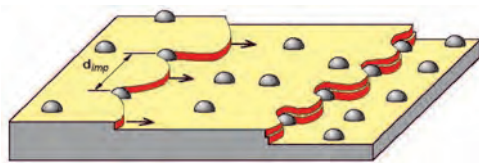


Figura 7.40: Rappresentazione schematica del meccanismo di azione di impurezze adsorbite sulle terrazze secondo il modello di N. Cabrera e D. A. Vermilyea. Le molecole adsorbite sono rappresentate dalle sfere grigie e la loro distanza media è pari a d_{imp} .

della crescita cristallina mostrano che un gradino si può muovere solo se la distanza tra due molecole di impurezza adsorbite è superiore al diametro del nucleo critico bidimensionale. Se è questo il caso, il gradino si incurva e passa attraverso lo sbarramento di molecole di impurezza, anche se la maggiore curvatura diminuisce la velocità di avanzamento laterale (Figura 7.40). Se le impurezze sono fortemente adsorbite nella regione compresa tra due gradini, oltre che ridurre il numero dei siti disponibili alle unità di crescita, esse ostacolano la diffusione verso i gradini e l'avanzamento dei gradini stessi.

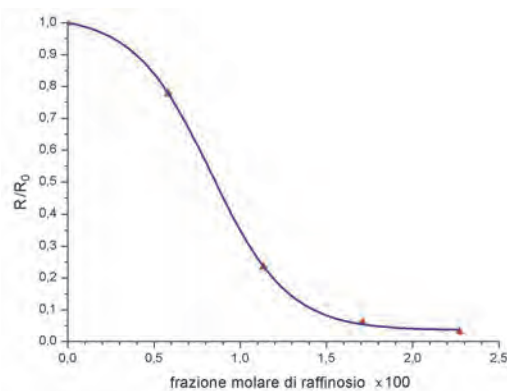
L'effetto delle impurezze sull'abito cristallino è spesso macroscopico, a causa dell'adsorbimento selettivo delle impurezze sulle diverse facce del cristallo. Oggi sono in uso additivi molto specifici, sviluppati *ad hoc* per ciascuna sostanza da cristallizzare, *e.g.* per la produzione di cementi speciali. Si tratta in generale di molecole organiche, contenenti **gruppi funzionali** simili a quelli presenti nelle sostanze da cristallizzare, ma con opportune differenze strutturali. Quando le molecole di impurezza, che possiamo chiamare **additivo**, vengono adsorbite, interrompono alcuni legami intermolecolari nella struttura superficiale del cristallo e modificano la velocità di crescita delle facce in modo selettivo, producendo cristalli di forma e dimensioni adatte all'applicazione.

I dettagli a livello molecolare di questo fenomeno sono molto complessi e richiedono studi approfonditi caso per caso per chiarire le ragioni stereochimiche responsabili della selettività delle interazioni. Il cloruro di sodio (Ricetta no. 5) subisce significative variazioni della tipica morfologia cubica quando viene cresciuto in presenza di urea (NH_2CONH_2), sviluppando gradualmente le facce dell'ottaedro fino a mostrare un abito ottaedrico anziché cubico.

I cristalli di saccarosio (Ricetta no. 6) possono subire importanti variazioni morfologiche a causa del raffiniosio (Figura 7.41), un trisaccaride presente naturalmente in molti vegetali, inclusa la barbabietola da zucchero. Il raffiniosio porta alla formazione di cristalli di abito aciculare che rendono difficile la lavorazione e commercializzazione dello zucchero da tavola.

La crescita di cristalli in presenza di impurezze provoca quasi sempre l'incorporazione di molecole estranee all'interno della struttura cristallina, con la conseguente formazione di **difetti strutturali**, più o meno rilevanti a seconda della natura delle molecole estranee. Un esempio comune di difetto è dato dalle impurezze (singoli atomi, ioni o molecole) che sostituiscono un componente del cristallo con entità simili per dimensioni e/o carica elettrica. Citiamo il caso, facilmente riproducibile in laboratorio, dell'allume di potassio (Ricetta no. 1). L'allume propriamente detto contiene ioni potassio e alluminio in rapporto 1:1, oltre a ioni solfato e molecole di acqua. Esistono altri solfati doppi contenenti uno ione alcalino monopositivo e uno ione metallico con carica 3+ e aventi strutture cristalline simili a quella dell'allume di potassio. Gli ioni Cr^{3+} hanno un raggio ionico simile a quello degli ioni Al^{3+} , e la sostituzione di ioni alluminio(III) con ioni cromo(III) avviene semplicemente crescendo i cristalli di allume da soluzioni contenenti allume di cromo in qualunque proporzione. L'allume di potassio dà cristalli ottaedrici incolori, mentre il colore diventa sempre

Figura 7.41: Studio cinetico della velocità di cristallizzazione del saccarosio in presenza dell'impurezza raffinosisio (soprasaturazione $\beta = 1,91$). Sulle ordinate è riportata la velocità di crescita del saccarosio, R , normalizzata alla velocità in assenza di raffinosisio, R_0 , in funzione della concentrazione di raffinosisio (espressa come frazione molare, ovvero il rapporto tra le moli di saccarosio e di raffinosisio).



più vicino al color viola-porpora dell'allume di cromo se si aumenta la concentrazione di ioni Cr^{3+} nel solido tramite l'innalzamento della concentrazione di ioni cromo(III) nella soluzione di crescita. Gli ioni Cr^{3+} ospitati all'interno della struttura cristallina dell'allume di potassio, in sostituzione di un ugual numero di ioni alluminio, provocano la formazione di **difetti puntuali**. È possibile crescere cristalli di queste **soluzioni solide** con qualunque rapporto tra ioni alluminio e cromo data la forte somiglianza tra i due ioni.

Esistono casi famosi, molto rilevanti dal punto di vista economico e tecnologico, di cristalli che contengono difetti puntuali per sostituzione parziale di un catione. Il **rubino** è costituito da ossido di alluminio (Al_2O_3) contenente impurezze di Cr^{3+} che, come nel caso degli allumi, può sostituire facilmente l'alluminio. Il colore rosso dei rubini è dovuto proprio alla presenza di tracce di ioni Cr^{3+} che lo rendono molto apprezzato in gioielleria e per la costruzione di laser.

In casi particolari, sostanze molto diverse da quella costituente il cristallo possono dare luogo a difetti per sostituzione; la miscibilità reciproca può essere molto limitata poiché l'impurezza disturba in maniera rilevante la struttura cristallina e trova grosse difficoltà ad insediarsi sulle facce in crescita; inoltre, le facce del cristallo esercitano spesso una elevata selettività sulle specie incorporabili nella struttura cristallina, con il risultato che solo alcune facce adsorbono e incorporano l'impurezza.

Un caso esteticamente spettacolare è rappresentato dal solfato di potassio (K_2SO_4) cresciuto in presenza di fucsina acida, una sostanza colorante usata come indicatore acido-base. Pur trattandosi di un sale inorganico e di una molecola organica, i cristalli di solfato di potassio interagiscono fortemente con le molecole di fucsina e, durante la crescita, essa viene adsorbita selettivamente sulle facce (110) di K_2SO_4 e incorporata nei rispettivi settori di crescita. L'effetto sulla morfologia dei cristalli al crescere della concentrazione di fucsina è rilevante: si passa da cristalli del sale puro, come in Figura 7.42a, a cristalli sempre più corti parallelamente all'asse cristallografico a , fino a cristalli di abito aciculare lunghi diversi centimetri e sottili come capelli (Figura 7.42f). Questo sistema venne studiato poco meno di un secolo fa dal cristallografo inglese Harold Eugene Buckley [95] durante i suoi studi sulle interazioni tra sali inorganici e coloranti organici. Buckley lavorò nel periodo della nascita della cristallografia a raggi X e si trovò impossibilitato a descrivere a livello molecolare le interazioni osservate tra numerosi sali inorganici e coloranti organici, in particolare per spiegare la strana, ma robusta, affinità tra K_2SO_4 e fucsina acida. In

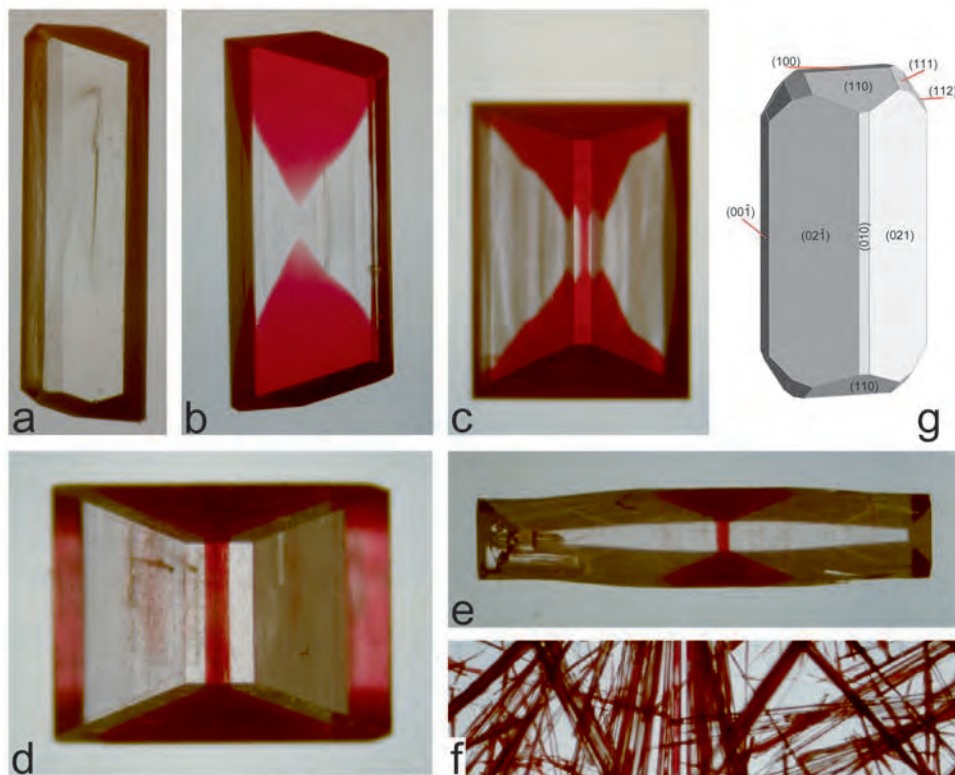


Figura 7.42: Cristalli di K_2SO_4 cresciuti in presenza del colorante fucsina acida a diverse concentrazioni. Da a) a f) il rapporto molare fucsina/ K_2SO_4 passa, rispettivamente, da 0 a 1:2000, 1:1000, 1:500, 1:250 e 1:100. In g) è raffigurata la morfologia di crescita del solfato di potassio in assenza di impurezze.

tempi recenti, questo sistema è stato nuovamente riscoperto [96] e, a fronte delle conoscenze acquisite in decenni di indagini strutturali condotte con la diffrazione di raggi X, si è potuto dimostrare che la fucsina viene adsorbita sulle facce di K_2SO_4 grazie alla presenza di tre gruppi solfonato (SO_3^-), fortemente somiglianti agli ioni solfato (SO_4^{2-}), anche in termini di disposizione nello spazio. L'effetto visivo dei cristalli ottenuti è notevole: le molecole di fucsina vengono adsorbite, e successivamente incorporate, solo dalle quattro facce (110) equivalenti per simmetria, dando luogo a cristalli che ricordano una clessidra con una forte colorazione rossa (Figura 7.42). Nella Ricetta no. 9 verrà proposta la crescita di cristalli di solfato di potassio in presenza di fucsina acida a dimostrazione di quanto detto.

Per concludere, lo studio della crescita dei cristalli continua incessantemente, con sviluppi teorici e applicativi di grande importanza. Tra i risultati più rilevanti vanno ricordati la cristallizzazione delle proteine, dei nanocristalli, la sintesi di nuovi materiali e la crescita in condizioni di microgravità. Infine, va menzionato il notevole sviluppo della biocristallizzazione, sia nello studio dei cristalli presenti negli organismi viventi che per il ruolo dei microrganismi nella formazione dei minerali e dei cristalli in genere.

Capitolo 8

Crescere i cristalli

(M. Moret)

A completamento di questo percorso divulgativo in ambito cristallografico, verranno descritte alcune Ricette per la crescita di cristalli, da mettere in pratica in laboratorio o a casa. L'obiettivo è provare a crescere cristalli mediante metodiche accessibili anche ai principianti.

L'esecuzione delle Ricette proposte dovrebbe soddisfare la curiosità di chi vuole vedere con i propri occhi un cristallo crescere nell'arco di alcuni giorni, sviluppando il necessario grado di manualità e pazienza che i crescitrici di cristalli devono possedere. Le esperienze descritte richiedono un discreto livello di meticolosità durante la preparazione delle soluzioni e dei germi cristallini. Crescendo cristalli si avrà anche la possibilità di migliorare la propria capacità di osservare quanto accade durante la crescita e la morfologia dei cristalli ottenuti.

Dal punto di vista del contatto con il mondo fisico, crescere cristalli dovrebbe risultare più appagante e istruttivo rispetto ai moderni giochi elettronici, un esempio tra tanti il *tamagotchi*, in voga alcuni anni or sono. Nutrire e curare i cristalli con pazienza può risultare più interessante e meno ripetitivo, offrendo come risultato dei cristalli che, se conservati correttamente, possono sopravvivere per svariati decenni.

8.1 La crescita dei cristalli da soluzioni acquose

In base a quanto discusso nella Sezione 7.5, emerge la possibilità di crescere cristalli seguendo due approcci generali, basati sull'impiego di un **germe cristallino**, un cristallo preparato precedentemente e sospeso all'interno della soluzione nutriente.

Il primo metodo si basa sulla preparazione di una soluzione soprasatura, da porre in un recipiente chiuso per impedire l'evaporazione del solvente e l'ingresso di particelle estranee: il germe cristallino introdotto nella soluzione si ingrossa a spese del soluto in eccesso, fino a che la soluzione diventa satura alla temperatura di lavoro. Questo metodo è, in generale, il più rapido e consente di ottenere grossi cristalli in poco tempo. Se però si eccede con la soprasaturazione si corre il rischio di entrare nella zona labile (Figura 7.18), provocando la nucleazione spontanea di numerosi cristalli che possono disturbare la crescita o deturpare le facce del germe. Se la crescita risulta troppo veloce, si può incorrere anche in uno o più dei fenomeni di distorsione della morfologia citati, oltre che in inclusioni di soluzione (Figura 7.37).

Il secondo metodo di crescita sfrutta la lenta evaporazione del solvente da una soluzione satura. Mano a mano che il solvente evapora, la soluzione tende a divenire soprasatura, ma il germe immerso in essa cresce di pari passo a spese dell'eccesso di soluto. In entrambi i metodi è importante mantenere costante la temperatura per evitare variazioni del livello di soprasaturazione e di conseguenza della velocità di crescita. Se non si possiede un sistema termostatico (evenienza quasi certa per chi lavora a casa e molto probabile anche nei laboratori didattici) è bene posizionare i recipienti per la crescita in un luogo appartato e tranquillo per minimizzare le variazioni di temperatura durante i cicli giorno/notte; allo scopo, si può utilizzare la cantina o una stanza chiusa e inutilizzata. Per migliorare l'isolamento termico si può ricorrere all'uso di contenitori coibentati esternamente con lastre di polistirolo espanso (anche di recupero), uno dei migliori isolanti termici. Una tecnica alternativa per smorzare gli sbalzi termici consiste nell'immersione del recipiente con la soluzione per la crescita in un ampio contenitore riempito di acqua: la elevata capacità termica del bagno di acqua smorza significativamente le variazioni di temperatura veicolate dall'aria circostante. Anche le vibrazioni ambientali possono disturbare la crescita dei cristalli, ad esempio sbloccando lo stato metastabile di una soluzione soprasatura (si veda pagina 158 per l'esempio riguardante l'acetato di sodio).

Verranno ora descritte le procedure generali atte a preparare le soluzioni sature per la crescita mediante **evaporazione isoterma del solvente** oppure le soluzioni soprasature per la **crescita in recipiente chiuso**.

8.1.1 La preparazione delle soluzioni sature

Questa procedura è necessaria per la crescita mediante evaporazione isoterma del solvente, ma è preliminare anche alla preparazione di soluzioni soprasature se non si dispone di bilance sufficientemente accurate per la preparazione diretta tramite pesata del soluto e del solvente. Una delle fasi più critiche per chi non è dotato di adeguata strumentazione è l'operazione di pesata delle diverse sostanze. Per l'utilizzo domestico esistono in commercio bilance elettroniche con una sensibilità (minima lettura praticabile) di 5 g, valore che può risultare troppo poco accurato. Si può ridurre la rilevanza del problema aumentando di un fattore due, tre o più le quantità in gioco durante la fase di preparazione delle soluzioni, eventualmente suddividendo il risultato finale in un numero equivalente di esperimenti di crescita. Viceversa, una semplice bilancia tecnica da laboratorio con pesata minima di 0,01 g è più che adeguata per riprodurre le giuste condizioni di concentrazione e soprasaturazione. Per il prelievo dell'acqua, anziché misurare volumi, può essere conveniente pesarla, ricordando che la densità dell'acqua in un intervallo di temperature tra 4 °C (massimo valore di densità) e 60 °C varia tra 0,999973 e 0,9832 g/cm³.

La soluzione deve risultare satura alla temperatura alla quale verranno cresciuti i cristalli. Se non si dispone di bagni termostatici, con cui mantenere stabile la temperatura per diversi giorni, la temperatura di lavoro va scelta con oculatezza per evitare grosse oscillazioni. Una soluzione satura può essere preparata sia a partire da una soluzione non satura, al limite il solvente puro, oppure da una soluzione soprasatura. Il primo metodo presenta alcuni svantaggi e criticità, specie se non si è dotati delle opportune attrezzature da laboratorio (agitatori, termostati, sistemi per filtrazione). Ricordando che la dissoluzione di un soluto solido diventa sempre più lenta mano a mano che ci si avvicina al valore limite della solubilità, può essere difficile accertarsi che la soluzione sia veramente satura, anziché leggermente sottosatura. In quest'ultimo caso il germe introdotto nella soluzione rischia

di staccarsi dal supporto (filo con nodo o colla) a causa della sua parziale dissoluzione. Per essere ragionevolmente certi di avere raggiunto la saturazione, è necessario mantenere a lungo (alcuni giorni) la soluzione sotto vigorosa agitazione in presenza di un eccesso di soluto. Questa procedura, di facile attuazione se si è dotati di un bagno termostatico e di agitazione automatica della soluzione, diventa difficoltosa a casa propria.

È preferibile, e più veloce, arrivare alla saturazione partendo da una soluzione soprasatura e lasciando depositare l'eccesso di soluto alla temperatura scelta. Allo scopo, si prepara una soluzione contenente soluto in eccesso rispetto alla temperatura di lavoro, portandosi temporaneamente a una temperatura superiore, ed evitando eccessive perdite di solvente per evaporazione (Figura 7.19). Dopo avere disciolto il soluto alla temperatura più elevata, si porta la soluzione alla temperatura finale per raffreddamento spontaneo e la si “semina” con alcuni germi cristallini (sono sufficienti alcuni frammenti cristallini prelevati, ad esempio, dalla confezione originaria del composto). I germi cristallini si depositano sul fondo del recipiente e sottraggono gradualmente il soluto in eccesso, più velocemente che per il raggiungimento della saturazione sotto agitazione. Poiché la soluzione deprivata del soluto ha una densità inferiore, tende a risalire per galleggiamento; in questo modo si ha il rimescolamento spontaneo della soluzione grazie ai moti convettivi causati dalla differenza di densità. L'agitazione della soluzione velocizza il raggiungimento della saturazione, ma non è necessaria, come nel caso della saturazione per dissoluzione di soluto a temperatura costante, in cui la soluzione a contatto con il soluto assume una densità maggiore e ristagna sul fondo del recipiente. L'equilibratura della soluzione soprasatura richiede comunque un paio di giorni, agitando di tanto in tanto il contenuto per essere certi del risultato finale.

Una volta raggiunta la saturazione, si trasferisce la soluzione in un secondo recipiente (asciutto, pulito e dotato di chiusura ermetica) avendo l'accortezza di non smuovere i cristalli sul fondo (che potranno essere riciclati). In questo modo, si ottiene una soluzione satura senza germi estranei che entrerebbero in competizione con il cristallo da ingrandire. Fino a che il recipiente rimane chiuso e la temperatura non varia, la soluzione rimane satura e pronta per la crescita per evaporazione del solvente, anche se è preferibile usarla subito.

Le Ricette sono state ottimizzate per una temperatura ambiente di 25 °C. Per temperature significativamente diverse, sono necessarie modifiche ai quantitativi di sostanza da sciogliere, in particolare per la preparazione di soluzioni soprasature. Sulla base delle curve di solubilità, andranno calcolate le nuove quantità che mantengono a livelli ottimali la velocità di crescita dei cristalli. Le quantità di soluto e acqua ottimizzate per 25 °C consentono, portando la temperatura a 50-70 °C, di sciogliere tutto il solido pesato. Allo scopo è utile dotarsi di un termometro a immersione per controllare la temperatura della soluzione.

8.1.2 La preparazione delle soluzioni soprasature

Per il metodo di crescita con recipiente chiuso è necessario disporre di una soluzione soprasatura alla temperatura di lavoro. Per ottenerla si scalda una soluzione satura, preparata come descritto nella Sezione precedente, portandola a una temperatura più alta (Figura 7.20) per sciogliere una quantità pesata di soluto. Il soluto in eccesso va determinato in base alla curva di solubilità e varia da sostanza a sostanza in ragione della massima velocità di crescita che preserva una morfologia poliedrica, senza eccessive velature dovute alle inclusioni di soluzione (Figura 7.37). Va assolutamente evitato l'ingresso nella regione di labilità per evitare la nucleazione spontanea.

La taglia finale del cristallo dipende dall'eccesso di soluto presente nella soluzione alla temperatura di crescita, ma anche dalla eventuale presenza di cristalli indesiderati sulle pareti o sul fondo del recipiente, che sottraggono massa al cristallo in crescita. Le Ricette riportate cercano di tenere conto di queste evenienze contrastanti, ma come scopriranno coloro che vorranno cimentarsi nella crescita di cristalli, gli esperimenti di crescita non sono sempre semplici e riproducibili. Ogni sperimentatore può ovviamente provare a modificare le ricette e osservare i nuovi risultati ottenuti.

In alternativa a quanto descritto, dalla curva di solubilità in funzione della temperatura si può calcolare quanto soluto è necessario sciogliere direttamente in acqua per raggiungere un livello di soprasaturazione prefissato. Si pesa il soluto, lo si aggiunge al solvente puro, si riscalda fino a completa dissoluzione, minimizzando le perdite di solvente per evaporazione, infine si lascia raffreddare a temperatura ambiente. Non bisogna assolutamente lasciare residui di soluto indissolto perché essi agirebbero da germe non appena la soluzione viene portata alla temperatura più bassa.

8.1.3 La preparazione dei germi cristallini

I germi cristallini sono il punto di partenza per ottenere cristalli di dimensioni anche notevoli (Figura 1.9). Un qualunque frammento cristallino del soluto può fungere da germe: l'ordine a lungo raggio presente nei cristalli consente anche a un frammento cristallino di forma sferica di recuperare gradualmente la morfologia poliedrica (si veda a pagina 140). È bene scegliere germi di qualità, il più possibile esenti da difetti macroscopici come fratture o inclusioni di soluzione. Ovviamente, il germe deve essere un unico individuo, ovvero un cristallo singolo. Anche la dimensione del germe è importante, dato che va manipolato e sospeso in maniera opportuna nel volume della soluzione, tenendolo lontano dalle pareti del recipiente. Germi di alcuni millimetri di taglia sono facilmente manipolabili e trasferibili nella soluzione di crescita.

Per preparare i germi cristallini è sufficiente porre alcuni cm^3 di soluzione satura (ad esempio $10\text{-}50\text{ cm}^3$ in ragione della solubilità) in un recipiente ampio e basso (un bicchiere cristallizzatore con un rapporto diametro/altezza 2:1), proteggere l'imboccatura dalla polvere con carta da filtro o da cucina, lasciare evaporare lentamente il solvente in un luogo tranquillo. Quando la concentrazione di soluto raggiunge il valore critico per la nucleazione (aiutata dalle inevitabili particelle estranee) inizia l'accrescimento dei piccoli germi cristallini fino a dimensioni consone alla loro manipolazione. Nel caso la soluzione non riesca a nucleare spontaneamente è opportuno aggiungere alcuni piccoli cristalli di soluto presi dal contenitore originario, oppure ottenuti depositando alcune gocce di soluzione su un vetrino da microscopio e lasciandole asciugare completamente.

I germi vanno raccolti quando vengono giudicati di taglia sufficiente, prima che si tocchino saldandosi o che il solvente evapori completamente, lasciandoli ricoperti di incrostazioni microcristalline. I germi possono essere recuperati delicatamente con una pinzetta oppure versando la soluzione residua e facendo cadere i cristalli su un foglio di carta assorbente che non rilasci fibre. Essi vanno asciugati con carta da filtro (o carta assorbente da cucina) limitando il più possibile la presenza di fibre di cellulosa o altri corpi estranei che potrebbero deteriorare la successiva crescita. Per manipolare delicatamente i germi si può assorbire per capillarità la soluzione che vi aderisce appoggiando un lembo della carta alle facce dei cristalli, senza strofinare le delicate superfici. In ogni caso, non vanno lasciate gocce residue di soluzione sulle facce dei germi per evitare la formazione di microcristalli sulle facce

stesse. I germi vanno conservati in un recipiente asciutto e chiuso per preservarli dalla polvere. Durante le successive manipolazioni, non bisogna mai toccare direttamente i germi cristallini con le dita, perché esse rilasciano sostanze grasse e umidità che ne rovinerebbero la superficie; inoltre, è buona prassi non toccare mai nulla direttamente con l'epidermide o altre parti del corpo per non incorrere in rischi di contaminazione, intossicazione o avvelenamento.

Osservando attentamente i piccoli germi cristallini, a occhio nudo o con l'ausilio di una lente di ingrandimento, si potrà notare che la faccia di appoggio sul fondo del recipiente è leggermente concava perché difficilmente accessibile al soluto nella sua parte centrale; solo gli spigoli riescono a crescere e ne risulta una faccia concava e depressa al centro. Tale concavità scomparirà spontaneamente durante la fase di accrescimento.

I germi possono crescere liberamente in tutte le direzioni solo se sospesi nel volume della soluzione soprasatura. Data la presenza del campo gravitazionale terrestre, è necessario supportare i germi cercando di minimizzare possibili interferenze alla crescita. I germi di alcuni millimetri possono essere legati con un semplice nodo scorsoio utilizzando un filo di nylon sottile, del tipo impiegato per la pesca sportiva (Figura 8.5); il carico di rottura di un filo di 0,080 mm di diametro è *ca.* 2 kg, più che sufficiente per reggere un cristallo di alcuni grammi. Vanno evitati i fili da cucito in fibra di cotone che richiamano la soluzione verso l'alto per capillarità, provocando la formazione di cristalli indesiderati. In alternativa alla legatura con il filo, si può utilizzare una colla tenace (a base cianoacrilica o bicomponente epossidica) per attaccare il cristallo all'estremità del filo. Anche in questo caso è importante minimizzare le interferenze e bisogna evitare di sporcare eccessivamente il cristallo con la colla. Se l'operazione di legatura o di incollatura viene fatta a regola d'arte, il cristallo gradualmente ingloberà anche il filo che lo sostiene con un disturbo minimo.

Per supportare il filo che regge il cristallo, si possono adottare diverse strategie. La prima prevede di sospendere il filo con il germe cristallino a una struttura costruita con un filo metallico totalmente immerso nella soluzione. Il filo di metallo deve possedere uno spessore sufficiente ed essere chimicamente compatibile con le soluzioni. Un filo di rame di 1-2 mm di diametro è facilmente lavorabile ed è scarsamente reattivo nei confronti di alcune delle sostanze chimiche previste dalle Ricette, inclusa l'acqua. Alternativamente, si può usare un filo metallico integralmente ricoperto di materiale plastico che lo isoli dalla soluzione. Alla base, il sostegno deve essere sagomato a cerchio o secondo un qualunque profilo chiuso per garantire la stabilità del cristallo contro il ribaltamento. Inoltre, la struttura metallica deve rimanere sempre al di sotto della superficie della soluzione per evitare la formazione di cristalli indesiderati. La presenza del germe garantisce che la deposizione del soluto avvenga quasi esclusivamente sul cristallo anziché sul sostegno, almeno nei primi giorni di crescita e se non si impone una soprasaturazione eccessiva. Può capitare di scoprire strane affinità tra il soluto e il materiale del sostegno dovute alle interazioni chimiche. Ad esempio, l'idrogenoftalato di potassio della Ricetta no. 8 tende a nucleare facilmente sui fili di nylon anche a basse soprasaturazioni. Questa proprietà può essere sfruttata a proprio vantaggio per produrre dei germi solidali con il filo di sostegno senza dovere ricorrere a nodi o colla (Figura 8.18).

Una seconda strategia per la sospensione del cristallo consiste nel preparare un disco di cartoncino rigido o, meglio ancora, di materiale plastico non deformabile dall'umidità, di diametro tale da consentire il posizionamento stabile sul bordo superiore del recipiente di vetro (bicchiere da laboratorio, barattolo per marmellate), permettendo allo stesso tempo

la chiusura ermetica del contenitore con il coperchio in dotazione o con una pellicola adesiva da cucina. Per fissare il filo che regge il germe, si possono praticare tre fori vicino al centro del disco per mantenere il cristallo lontano dalle pareti del recipiente. L'estremità libera del filo con il germe deve passare una prima volta attraverso un foro dal basso verso l'alto, nel secondo foro dall'alto verso il basso e, infine, attraverso il terzo foro ancora dal basso in alto. In questo modo è possibile regolare l'altezza del cristallo, che conviene sistemare a 3-5 centimetri dal fondo del recipiente. Con lo scorrere del tempo, si formeranno quasi sicuramente dei cristalli sul fondo del recipiente; se il germe si trova lontano dal fondo, si riduce il rischio che la massa di cristalli spuri inglobi il cristallo in crescita.

Una terza modalità utilizza un disco di materiale plastico in grado di galleggiare al di sopra della soluzione (ad esempio polistirolo espanso), al quale viene fissato il filo con il germe in maniera analoga al disco di cartoncino. Questa scelta ha il vantaggio di facilitare la chiusura del contenitore di crescita se non si dispone di una grande varietà di recipienti come in un laboratorio chimico. Un inconveniente del metodo deriva dalla possibile tendenza a nucleare cristalli sulla superficie inferiore del disco a contatto con la soluzione soprasatura.

8.1.4 Il metodo di crescita con la soluzione soprasatura

Una volta preparata la soluzione soprasatura, bisogna introdurre in tempi brevi il germe cristallino, sospeso con le tecniche descritte, nella soluzione di crescita. Il recipiente chiuso va posizionato in un luogo tranquillo e a temperatura costante, consentendo alla soluzione di eliminare l'eccesso di soluto attraverso la crescita del germe, solitamente nell'arco di alcuni giorni (da due a sei). Per diminuire il potenziale disturbo di piccoli individui cristallini o delle particelle estranee aderenti alla superficie del germe, si può immergere per pochi secondi il medesimo in una soluzione leggermente sottosatura (preparata con una piccola aliquota di soluzione satura addizionata di poche percentuali in volume di acqua pura), appena prima del trasferimento nella soluzione soprasatura. In questo modo si elimina per dissoluzione un sottile strato superficiale del cristallo insieme alle particelle estranee. Questa procedura è rischiosa con i cristalli incollati al filo perché potrebbero distaccarsi; con la legatura, la possibilità di un simile incidente è minore poiché il nodo, se ben fatto, trattiene il cristallo in diversi punti.

La crescita può essere interrotta quando non si osserva alcun ingrossamento significativo del germe in un arco di tempo ragionevole. Con questo metodo di crescita, può capitare che si formino spontaneamente nuovi cristalli sul fondo del recipiente, generati da nuclei indesiderati. La loro presenza non provoca grandi danni fintanto che non entrano in contatto con il cristallo in crescita ma si limitano a sottrargli parte del nutriente.

8.1.5 Il metodo di crescita con l'evaporazione isoterma del solvente

Dopo avere preparato la soluzione satura, si introduce il germe cristallino nel contenitore per la crescita, proteggendo dal pulviscolo atmosferico l'imboccatura del recipiente con carta da filtro o da cucina (immobilizzandola con un elastico o legandola) e si lascia evaporare lentamente il solvente in un luogo tranquillo, a temperatura il più possibile costante. La lenta evaporazione del solvente produce costantemente una leggera soprasaturazione che alimenta il germe. Questa tecnica richiede tempi più lunghi della precedente, quindi la stabilizzazione della temperatura è ancora più critica. Anche in questo caso si può procedere

a una pulizia superficiale del germe. Poiché il solvente evapora dalla superficie libera della soluzione, bisogna trovare il giusto compromesso tra la velocità di evaporazione, la qualità dei cristalli ottenuti e, fattore non trascurabile, la pazienza dello sperimentatore.

Per la scelta del metodo di sospensione va tenuto presente che tutto ciò che attraversa l'interfaccia soluzione/atmosfera diventa luogo di evaporazione locale con formazione di cristalli indesiderati. Con questo metodo di crescita, la scelta migliore per sospendere il cristallo è quella che utilizza una struttura portante totalmente immersa. Un altro problema, spesso rilevante, è la formazione di incrostazioni di soluto sulle pareti interne del contenitore, che dipartono dalla superficie della soluzione e sono causate dall'evaporazione del solvente. Poiché le incrostazioni richiamano per capillarità nuova soluzione, si ha ulteriore evaporazione del solvente, dando luogo a un processo parassita che si autoalimenta. Le incrostazioni possono raggiungere in pochi giorni il bordo superiore del contenitore e continuare scendendo lungo la superficie esterna del contenitore (Figura 8.5, in alto a sinistra). Tutto ciò sottrae soluto alla crescita del germe e provoca la formazione di nuovi cristalli a causa della caduta di frammenti nella soluzione. Di conseguenza, è bene partire con contenitori rigorosamente puliti.

8.1.6 Alcune considerazioni finali

Ognuna delle due tecniche discusse presenta vantaggi e svantaggi: la crescita da soluzione soprasatura è più veloce, ma può essere più delicata da mettere a punto volendo evitare velocità di crescita eccessive; la crescita per evaporazione isoterma è lenta per definizione, ma consente di mantenere bassi livelli di soprasaturazione giocando con la velocità di evaporazione del solvente, con un miglior controllo sulla crescita del germe. La lentezza è sicuramente un aspetto negativo per il crescitore di cristalli, specie se di giovane età o sotto pressione per la consegna dei cristalli al committente! Provando a crescere cristalli di una stessa sostanza con i due metodi, si osservano, in genere, significative differenze nella morfologia, solitamente più ricca di facce con l'evaporazione isoterma. I lunghi periodi di crescita consentono anche la formazione spontanea di nuovi cristalli sulla superficie della soluzione che possono cadere sul fondo, ma anche sul cristallo in crescita. Eventuali goccioline di soluzione satura presenti sulle pareti interne del recipiente lasciano, dopo la loro evaporazione, un residuo policristallino che può cadere nella soluzione e fungere da agente nucleante.

Per ottenere buoni risultati è fondamentale lasciare indisturbato il cristallo in crescita, per evitare la formazione di nuclei secondari o provocare fratture interne al cristallo. L'osservazione del cristallo va fatta senza spostare il contenitore o agitare la soluzione. La temperatura va tenuta il più possibile costante per evitare variazioni brusche della velocità di crescita.

Quando si ritiene terminata la crescita, bisogna procedere al recupero del cristallo. Per evitare di deteriorare le facce lucenti, il cristallo appeso al filo va estratto lentamente, cercando di eliminare il più possibile la soluzione che vi aderisce. Il cristallo va prontamente asciugato per evitare che la soluzione, evaporando velocemente, ricopra con incrostazioni di soluto le facce poliedriche. Allo scopo, bisogna preventivamente munirsi di carta assorbente che rilasci poche fibre (carta da filtro o carta assorbente da cucina, oppure un panno morbido) e appoggiarla delicatamente sul cristallo, eventualmente posato su altro materiale assorbente. Bisogna evitare di toccare il cristallo con le dita per non lasciare tracce indelebili. Dopo la fase di asciugatura manuale è bene lasciare all'aria il cristallo

per circa mezz'ora affinché si asciughi completamente. Per la conservazione dei cristalli, si consiglia di inserirli in recipienti dotati di chiusura ermetica (piccoli contenitori in vetro con tappo a vite, scatoline in materiale plastico per collezionismo) per escludere la polvere e proteggerli da sbalzi di umidità ambientale sia verso il clima secco (che può dare luogo al fenomeno dell'efflorescenza).¹ i sali idrati come il solfato di magnesio e il sale di Rochelle), sia verso il clima umido (che danneggia le sostanze igroscopiche come il cloruro di sodio e il saccarosio). I cristalli proposti sono fragili ed è bene adagiarli su un panno morbido posto sul fondo del contenitore. Dopo l'estrazione del cristallo si può ovviamente riciclare la soluzione rimasta; basta ripristinare una massa di soluto pari a quella del cristallo ottenuto recuperando anche i cristalli dal fondo e dalle pareti.

Per la preparazione domestica delle soluzioni è consigliabile acquistare acqua deionizzata per batterie che contiene poche particelle estranee e un basso residuo di sali, che evita la precipitazione di sali poco solubili. È bene evitare assolutamente l'uso di contenitori in metallo dato che possono svilupparsi reazioni chimiche indesiderate (il catione rame(II) dà istantaneamente una reazione di ossidoriduzione in presenza di ferro metallico, il quale passa in soluzione corrodendo il contenitore e formando rame metallico). I contenitori in vetro, meglio se Pyrex®, sono fragili ma trasparenti e inerti chimicamente verso le sostanze proposte. Se non si è dotati di attrezzature da laboratorio, i contenitori in vetro vanno scaldati a bagnomaria (con un recipiente in acciaio o alluminio) e non a fiamma diretta. Durante la fase di riscaldamento delle soluzioni è bene limitare al massimo l'evaporazione dell'acqua, ma senza chiudere ermeticamente il contenitore in vetro per evitare livelli pericolosi della pressione interna che metterebbero a rischio l'incolumità dell'operatore.

Le metodiche che seguono sono state provate e verificate con gli stessi dosaggi e seguendo i principi teorici esposti nel Capitolo 7. Alcune delle sostanze proposte sono reperibili in commercio a un livello di purezza sufficiente, altre devono essere ordinate alle aziende specializzate nella fornitura di reagenti chimici. Le sostanze descritte appartengono a diverse categorie: vi sono sali di acidi inorganici, alcuni dei quali idrati poiché consentono di ottenere cristalli di grandi qualità e dimensioni, nonché composti organici. La simmetria dei cristalli, connessa alla simmetria interna della corrispondente struttura cristallina, copre quasi tutti i sistemi cristallini. Per ciascuna metodica vengono riportati i dati chimico-fisici necessari a impostare gli esperimenti di crescita insieme ad alcune informazioni di carattere chimico e cristallografico. Vengono anche proposte, per ognuno dei composti, la morfologia media che ci si può attendere e alcune fotografie rappresentative di cristalli ottenuti in laboratorio. Infine, nell'Appendice B vengono riportati gli sviluppi dei poliedri corrispondenti ai cristalli di alcune delle sostanze utilizzate. Questi modelli di carta possono essere ricomposti e confrontati con i risultati degli esperimenti di crescita.

8.1.7 Norme di sicurezza

Le esperienze proposte sono adatte a crescitrici/crescitori di cristalli dai 15 anni in su. Va ricordato che quanto segue non può essere esaustivo di tutte le potenziali scelte operative utilizzabili per crescere cristalli. È auspicabile che chi si vuole avventurare tra i cristalli studi bene le procedure proposte, prima di accingersi alle preparazioni di laboratorio.

¹L'efflorescenza è la perdita per evaporazione delle molecole di solvente eventualmente presenti nella struttura cristallina; tale processo porta alla disgregazione parziale o totale del cristallo.

Alcune delle sostanze scelte per le esperienze di crescita possono presentare tossicità acuta; il solfato di rame è in grado di provocare intossicazione/avvelenamento se ingerito in quantità anche piccole, ma anche l'alluminio non è esente da rischi per la salute se manipolato in maniera errata, ad esempio tramite ingestione. È bene imparare fin da subito a non toccare i cristalli, le polveri o le soluzioni con le mani nude. I guanti in lattice possono essere di aiuto (anche se bisogna porre attenzione al loro uso con oggetti caldi oppure bagnati). Se ci si sporca inavvertitamente con una soluzione di sali di rame o alluminio, bisogna lavarsi immediatamente con abbondante acqua di rubinetto evitando di toccare gli occhi e le mucose della bocca. Evidentemente, non vanno portate alla bocca le sostanze da cristallizzare. In caso di ingestione o contatto grave contattare immediatamente un medico o, eventualmente, il centro antiveneni competente territorialmente. Per coloro che proveranno a crescere i cristalli a casa propria, va evitata la preparazione e la conservazione delle soluzioni e dei composti nelle vicinanze dei luoghi dove si conservano o consumano i cibi. Non vi è bisogno di ricordare di non inalare le polveri delle sostanze utilizzate.

Particolare attenzione va prestata quando si manipolano oggetti o soluzioni caldi, tenendo presente che vetro o ceramica caldi o freddi hanno lo stesso aspetto. È assolutamente opportuno evitare di osservare da sopra i contenitori durante la fase di riscaldamento per la dissoluzione dei composti solidi: in caso di eccessivo riscaldamento potrebbe innescarsi un'improvvisa ebollizione della soluzione con emissione di schizzi di liquido caldo. In tale caso, la bocca, ma soprattutto gli occhi, sono a rischio di gravi danni, anche se la sostanza è sale da cucina o zucchero da tavola.

I diversi composti non vanno mescolati tra loro se non si possiede un adeguato livello di conoscenza della chimica. Non vi è rischio di esplosione, ma si possono verificare reazioni di precipitazione o di ossidoriduzione tra alcune delle sostanze proposte. Durante le diverse operazioni chimiche, vanno sempre etichettati in modo indelebile i contenitori in uso per evitare di confondere tra loro i diversi composti che, con l'eccezione del solfato di rame, sono tutti incolori.

Prima di iniziare gli esperimenti è bene indossare gli occhiali di protezione. Le soluzioni da preparare non sono particolarmente aggressive, ma possono comunque risultare pericolose per gli occhi a causa della temperatura e/o della elevata concentrazione di soluto, che può impartire valori di pH significativamente diversi dai normali valori fisiologici, o provocare danni a causa della differente pressione osmotica.

Un'altra regola fondamentale è l'astensione totale dall'assunzione di cibi e bevande durante le manipolazioni chimiche. Ovviamente, il cloruro di sodio o il saccarosio non presentano particolari problemi di tossicità, ma per i rimanenti composti la regola va rispettata rigorosamente. Al termine delle operazioni, è d'obbligo lavare accuratamente le attrezzature e le mani. Non va inoltre dimenticato che, in particolare nel caso del solfato di rame e dell'allume di potassio, eventuali residui di soluzione o di solido non vanno dispersi nell'ambiente, ma fatti confluire in appositi contenitori per reflui inquinanti. I cationi alluminio(III) e rame(II) sono tossici per molti organismi viventi e vanno trattati in maniera adeguata.

Buon lavoro!



Alcuni fiocchi di neve (per gentile concessione di SnowCrystals.com).

8.2 Dieci metodiche per la crescita di cristalli

Per le diverse preparazioni è necessario avere a disposizione: un camice da laboratorio, occhiali di protezione, guanti in lattice, stracci, carta da filtro o, in alternativa, carta assorbente da cucina, contenitori e recipienti in vetro (meglio se Pyrex®) puliti e dotati eventualmente di chiusura, una spatola o un cucchiaino in acciaio inossidabile, un cucchiaino in materiale plastico per manipolare i sali di rame, pinzette per la manipolazione dei cristalli, acqua deionizzata. Per chi avesse maggiore disponibilità di strumentazione, sono utili una bilancia tecnica da laboratorio, un termometro a immersione, una piastra riscaldante con relative ancorette magnetiche per il mescolamento delle soluzioni. Se non si dispone di attrezzatura da laboratorio per il riscaldamento delle soluzioni, si può ricorrere alla tecnica del bagnomaria.

8.2.1 Ricetta no. 1: solfato di potassio e alluminio dodecaidrato

Il solfato di potassio e alluminio dodecaidrato ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), conosciuto anche come allume di potassio o allume di rocca, è un ottimo candidato per la crescita di cristalli da soluzione.² Nei secoli passati è stato una sostanza strategica per la concia delle pelli e la tintura dei tessuti. Attualmente, l'allume di potassio viene usato come emostatico o deodorante. I cristalli di allume sono tra i più facili da crescere e si possono ottenere individui ottaedrici molto grandi. Per questo motivo si consiglia di impratichirsi con la crescita di cristalli di allume prima di passare alle Ricette successive. Come discusso nel Capitolo 7, per ottenere cristalli limpidi bisogna mantenere la velocità di crescita al di sotto di un valore critico, altrimenti si formano velature a causa dell'inclusione di sacche di soluzione. Se, nelle condizioni di lavoro (temperatura ambiente e/o velocità di evaporazione), si verifica questo inconveniente bisogna ridurre la soprasaturazione fino a trovare le giuste condizioni operative.

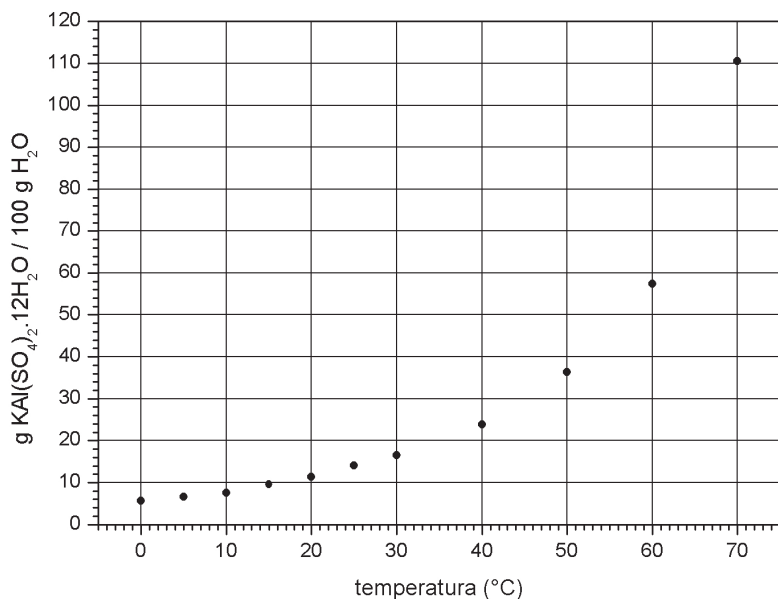
Il punto di partenza, per questa Ricetta e per le successive, è la curva di solubilità della sostanza in esame. Nella Tabella 8.1 sono riportati i dati di solubilità del solfato di potassio e alluminio dodecaidrato in funzione della temperatura. Come si può notare in Figura 8.1, la solubilità cresce significativamente all'aumentare della temperatura; pertanto, è possibile utilizzare sia la metodica con la soluzione satura che quella della soluzione soprasatura.

Se si vuole utilizzare l'evaporazione isoterma di una soluzione satura di allume, bisogna scegliere un contenitore di volume adatto, aggiungere il solido da sciogliere e poi l'acqua.

²Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione CE N. 1272/2008. Questa sostanza non è classificata come pericolosa secondo la Direttiva 67/548/CEE. Conferire le soluzioni non riciclabili e le eccedenze a una società di smaltimento rifiuti autorizzata.

Tabella 8.1: Solubilità di $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in acqua a diverse temperature.

temperatura (°C)	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (g/100 g H_2O)
0,0	5,65
5,0	6,62
10,0	7,60
15,0	9,59
20,0	11,40
25,0	14,14
30,0	16,58
40,0	23,83
50,0	36,40
60,0	57,35
70,0	110,5

Figura 8.1: Curva di solubilità di $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

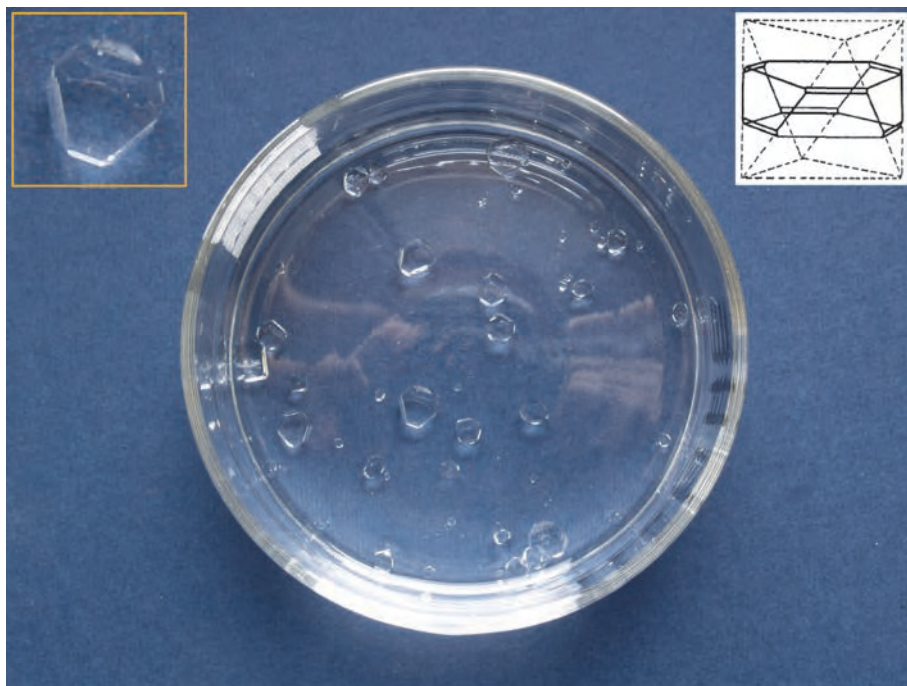


Figura 8.2: Piccoli cristalli (germi) di $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ottenuti per lenta evaporazione del solvente da un cristallizzatore. I cristalli hanno dimensioni comprese tra 1 e 5 mm e poggiano su una faccia dell'ottaedro (si vedano gli inserti).

Come esempio per i meno esperti nel calcolo stechiometrico, dalla Tabella 8.1 si ricava che 100 g di H_2O a 25°C sciolgono poco più di 14 g di allume di potassio. Se si dispone di una bilancia tecnica, una volta scelta la quantità di soluzione, si può procedere con la sua preparazione pesando il soluto e il solvente. Con 100 g di H_2O è possibile preparare cristalli di allume di un paio di centimetri di taglia. Va tenuto presente che con il metodo di crescita con evaporazione del solvente il volume della soluzione diminuirà nel tempo. Tramite l'evaporazione di 10 g di acqua a 25°C è possibile ottenere *ca.* 1,4 g di massa di allume cristallino, pari a un volume di *ca.* $0,8\text{ cm}^3$. Per ottenere cristalli di taglia più consistente è necessario aumentare le quantità di soluzione. Con 500 g di acqua e la corrispondente quantità di allume di potassio, poco più di 70 g a 25°C , si ottengono cristalli di notevoli dimensioni. Lavorando a bassa soprasaturazione, i cristalli mostrano principalmente le facce (111) dell'ottaedro, affiancate da piccole facce (100) del cubo e (110) del rombododecaedro (Figura 7.2).

In alternativa alla crescita per evaporazione, si può preparare una soluzione soprasatura contenente 3-4 g di soluto in eccesso ogni 100 g di acqua. Si otterranno cristalli di allume più velocemente, anche se di qualità ottica inferiore. In Figura 8.2 vengono mostrati alcuni piccoli cristalli di allume di potassio cresciuti per lenta evaporazione del solvente a temperatura ambiente. La dimensione millimetrica li rende adatti come germi dopo averli legati o incollati a un sottile filo di nylon.

8.2.2 Ricetta no. 2: solfato di rame(II) pentaidrato

Il solfato di rame(II) pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), conosciuto anche come vetriolo blu o calcantite in ambito mineralogico, è un altro sistema che dà grandi soddisfazioni in termini di qualità e dimensioni dei cristalli cresciuti da soluzione acquosa.³ Per questo motivo, viene spesso proposto a livello scolastico come “palestra” o per le competizioni che si svolgono annualmente nelle scuole di diverse nazioni europee ed extraeuropee. Il solfato di rame pentaidrato è alla base della preparazione della poltiglia bordolese, una sospensione di idrossido di rame(II) ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) e di solfato di calcio biidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ottenuta dalla neutralizzazione del solfato di rame(II) con idrossido di calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e utilizzata in agricoltura come fungicida.

Tabella 8.2: Solubilità di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in acqua a diverse temperature.

temperatura (°C)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g/100 g H_2O)
0,0	24,31
10,0	30,13
20,0	36,81
25,0	40,73
30,0	45,53
40,0	54,32
50,0	64,23
60,0	80,45
80,0	124,9

I cristalli sono caratterizzati da un'intensa colorazione blu, dovuta alla presenza, nella struttura cristallina, dello ione Cu^{2+} legato a quattro molecole di acqua e a due ioni solfato (Figura 8.4 a sinistra). Il solfato di rame pentaidrato appartiene al sistema triclino e forma cristalli con morfologie discretamente variabili in funzione del grado di soprasaturazione durante la crescita (Figura 8.4 a destra). I germi ottenuti per evaporazione di una soluzione si presentano generalmente come in Figura 8.5 in alto a destra. Crescendo cristalli di questo sale con il metodo della soluzione soprasatura si formeranno individui all'incirca con la medesima morfologia, ma di maggior spessore grazie al fatto che il cristallo è sospeso nella soluzione. I cristalli si presentano normalmente limpidi, tranne due settori di crescita che risultano facilmente velati per inclusioni di soluzione. Il solfato di rame(II) pentaidrato è discretamente stabile rispetto alla perdita dell'acqua di cristallizzazione, anche se è preferibile conservarlo in un contenitore chiuso per evitare che sfiorisca nella stagione calda e secca a causa dell'efflorescenza.

Il problema dell'efflorescenza si presenta anche con il prodotto commerciale, solitamente di granulometria medio-piccola: pesando un solido parzialmente disidratato si commette un errore a causa della diversa formulazione chimica, prelevando più solfato di rame e meno acqua di quanto previsto dalla formula $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

³Indicazioni di pericolo: tossicità acuta; tossicità acuta e cronica per l'ambiente acquatico; irritazione oculare; nocivo se ingerito; provoca irritazione cutanea; provoca grave irritazione oculare; molto tossico per gli organismi acquatici.

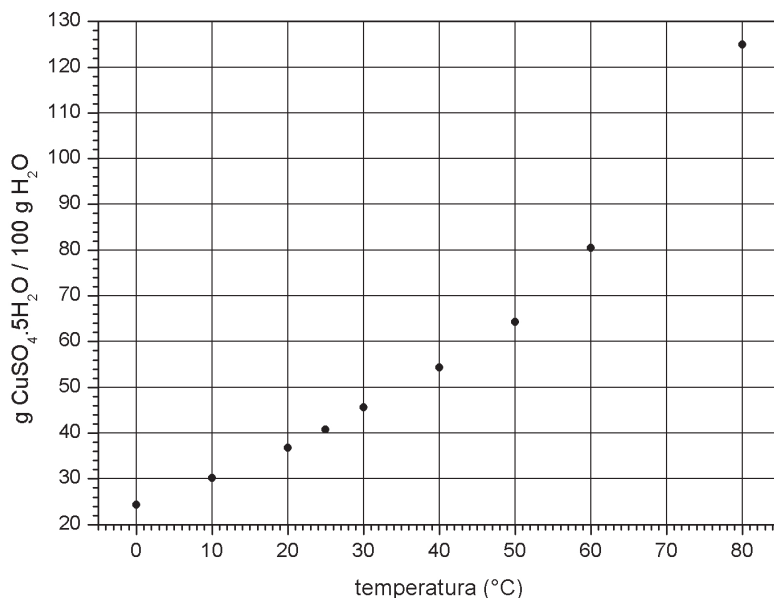


Figura 8.3: Curva di solubilità di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Non va dimenticata, infine, la reazione di ossidoriduzione con il ferro metallico e altri metalli con potenziale standard di riduzione inferiore a quello della coppia rame metallico/ Cu(II) ; per evitare la conversione in rame metallico, e il conseguente inquinamento con il catione del metallo scambiato, va evitato il contatto tra i sali di rame(II), o le loro soluzioni, e gli oggetti metallici.

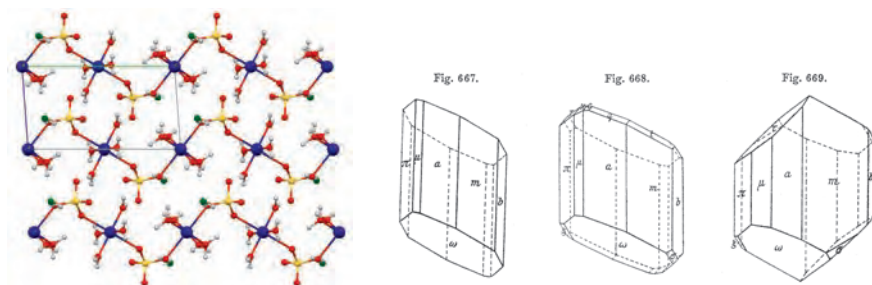


Figura 8.4: A sinistra: rappresentazione di una porzione della struttura cristallina di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vista lungo l'asse cristallografico a . Gli assi orizzontale e verticale sono, rispettivamente, gli assi cristallografici b e c . Gli atomi di idrogeno, ossigeno, rame e zolfo sono raffigurati in grigio chiaro, rosso, blu e giallo, rispettivamente. L'atomo di ossigeno della molecola di acqua non legata al catione rame è di colore verde. A destra: alcune tipiche morfologie tratte da [97]. Un modello di cristallo di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ da ricostruire è riportato in Figura B.1.

Per preparare direttamente una soluzione soprasatura a 25 °C, bisogna sciogliere più di 41 g di sale pentaidrato per 100 g di acqua (Tabella 8.2); un punto di partenza per alcune prove può essere rappresentato da una soluzione preparata a caldo con 45 g di solfato di rame(II) pentaidrato per 100 g di acqua. Se la crescita risulta troppo veloce, si può ridurre gradualmente l'eccesso di soluto avvicinandosi ai 41 g di sale della soluzione satura a 25 °C. Se invece si vuole partire da una soluzione satura, eventualmente riciclando un precedente esperimento di crescita, bisogna tenere conto del volume di soluzione in gioco. Sapendo che 100 cm³ di soluzione satura a 25 °C (densità 1,25 g/cm³) contengono all'incirca 89 g di acqua e 36 g di sale idrato, si può stimare un'aggiunta di 4-5 g di solfato di rame(II) pentaidrato, corrispondenti a un cristallo di volume pari a *ca.* 1,8-2,2 cm³ (la densità del solfato di rame(II) pentaidrato a temperatura ambiente è prossima a 2,28 g/cm³).

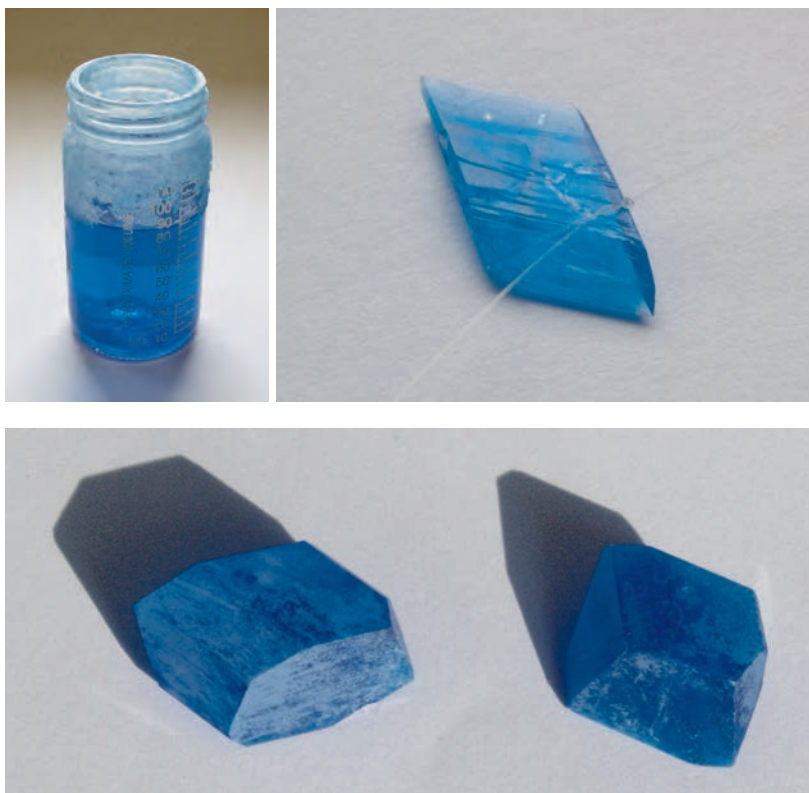


Figura 8.5: In alto a sinistra: il contenitore per la crescita con evaporazione del solvente presenta, dopo alcuni giorni, un'abbondante crescita di materiale policristallino sulle pareti interne ed esterne. In alto a destra: un germe di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in fase di legatura con un sottile filo di nylon. In basso: due cristalli cresciuti intorno al 1977; si nota la leggera patina azzurra dovuta all'efflorescenza dei cristalli, che, peraltro, hanno superato la caldissima estate del 2003. I cristalli, cresciuti per lenta evaporazione dell'acqua, presentano una morfologia più ricca di facce del cristallo in alto a destra.

8.2.3 Ricetta no. 3: solfato di magnesio eptaidrato

Il solfato di magnesio eptaidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) è noto comunemente come sale di Epsom, sale inglese, sale amaro, epsomite.⁴ Da soluzione acquosa, si ottengono cristalli prismatici lunghi e incolori, e data la simmetria ortorombica della struttura cristallina, quasi sempre con i due enantiomorfi evidenti. Nel nord degli Stati Uniti sono stati trovati cristalli di solfato di magnesio eptaidrato lunghi fino a 2 m.

Il solfato di magnesio eptaidrato ha una forte tendenza a dare efflorescenza e va pertanto conservato in un contenitore chiuso (Figura 8.7). Non bisogna eccedere con la temperatura di crescita perché al di sopra di $48,1^\circ\text{C}$ si formano altri solfati di magnesio a minore grado di idratazione.

Tabella 8.3: Solubilità di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in acqua a diverse temperature.

temperatura ($^\circ\text{C}$)	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/100 g H_2O)
0,0	58,37
10,0	81,97
20,0	106,61
25,0	120,61
30,0	134,37
35,0	149,97
40,0	170,75
45,0	195,31
48,0	208,36
50,0	216,35

La curva di solubilità di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mostra un notevole incremento della concentrazione in funzione della temperatura. Se non si è in grado di controllare efficacemente la soprasaturazione della soluzione, data la variazione di solubilità in funzione della temperatura (Figura 8.6), è facile incorrere in crescite troppo veloci e/o nucleazione spontanea abbondante. Se però si trovano le giuste condizioni di crescita, con l'evaporazione isoterma o con la soluzione soprasatura, è possibile ottenere cristalli lunghi svariati centimetri. Se si sceglie il metodo della soluzione soprasatura, si può partire con 100 g di acqua e 125 g di sale di magnesio. Dato che la densità dei cristalli di solfato di magnesio eptaidrato a temperatura ambiente è pari a *ca.* $1,68 \text{ g/cm}^3$, si otterrà un volume di cristalli pari a $2,6 \text{ cm}^3$. Il solfato di magnesio eptaidrato subisce pesanti modificazioni morfologiche se cresciuto in presenza di minime quantità di borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Figura 8.8).

⁴Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione CE N. 1272/2008. Questa sostanza non è classificata come pericolosa secondo la Direttiva 67/548/CEE.

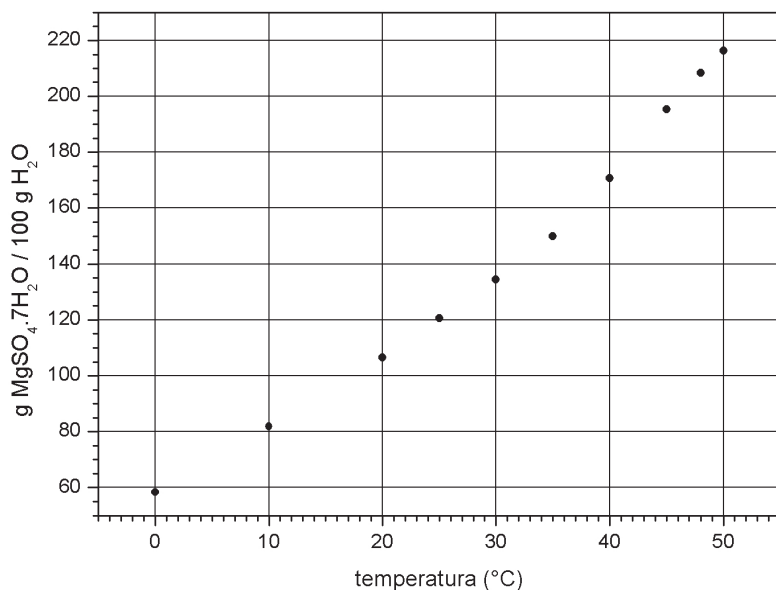


Figura 8.6: Curva di solubilità di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

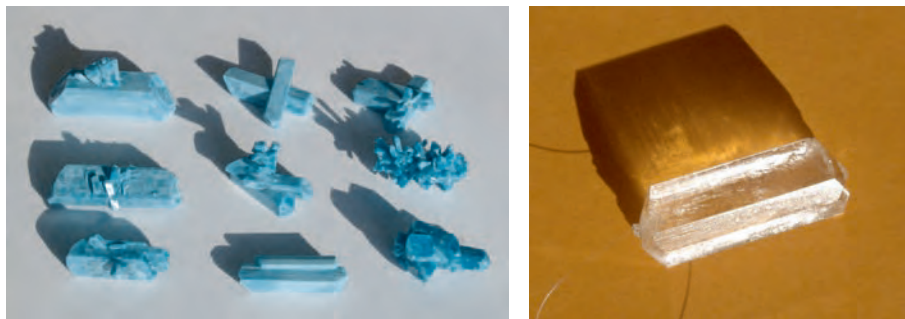


Figura 8.7: A sinistra: cristalli di solfato di nichel(II) eptaidrato ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); questo sale mostra molte similitudini strutturali con l'omologo sale di magnesio. Infatti, i due sali sono isostrutturali e cristallizzano con morfologie molto simili. Nella Figura vengono mostrati alcuni cristalli del sale di nichel che hanno subito una parziale efflorescenza, limitata alla sola superficie. Nel caso del solfato di magnesio eptaidrato la perdita delle molecole di acqua di cristallizzazione porta alla completa polverizzazione dei campioni. A destra: un cristallo di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cresciuto per lenta evaporazione del solvente (lunghezza 3 cm).

8.2.4 Ricetta no. 4: tartrato di sodio e potassio tetraidrato

Il L(+)-tartrato di sodio e potassio tetraidrato ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) viene anche indicato con il nome di sale di Rochelle o di Seignette, in ricordo del farmacista che per primo lo

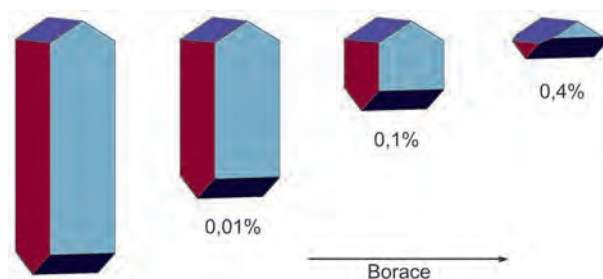


Figura 8.8: L'abito dei cristalli di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ viene notevolmente influenzato dalla presenza di tracce di borace; da sinistra: un cristallo cresciuto in condizioni esenti da impurezza e in presenza di 0,01, 0,1 e 0,4 % in massa di borace.

preparò, Pierre Seignette, nella cittadina francese di La Rochelle. È usato nell'industria alimentare (additivo E337) come regolatore di acidità, emulsionante e antiossidante.⁵ Il tartrato di sodio e di potassio viene utilizzato nella reazione di ossidoriduzione di Fehling per verificare la presenza di aldeidi o zuccheri riducenti. L'idrogenotartrato di potassio ($\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, detto volgarmente cremor tartaro) costituisce il deposito cristallino che si forma nelle botti o nelle bottiglie di vino con l'invecchiamento e/o l'abbassamento stagionale della temperatura.

Tabella 8.4: Solubilità di $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in acqua a diverse temperature.

temperatura (°C)	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g/100 g H_2O)
12,5	75,0
16,2	85,5
19,4	95,5
22,2	105,0
24,8	115,0
27,1	125,0
29,2	135,5
31,1	146,6
35,1	174,3
38,9	206,8
42,5	246,8
46,2	310,0

Data la natura chirale dell'anione L(+)-tartrato, i cristalli mostrano interessanti proprietà fisiche, ad esempio la piezoelettricità, che è stata studiata a lungo per la produzione di trasduttori elettro-meccanici. Nel 1949 A. Holden preparò cristalli del sale di Seignette di 20 cm di diametro [19].

⁵Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione CE N. 1272/2008. Questa sostanza non è classificata come pericolosa secondo la Direttiva 67/548/CEE.

Il tartrato di sodio e potassio tetraidrato è una sostanza molto solubile, che consente di crescere cristalli di elevata qualità ottica e diverse centinaia di grammi di massa. Per le sue caratteristiche, si presta bene alla crescita di cristalli da parte dei non esperti. Le sue soluzioni soprassature spesso risultano molto stabili, senza depositare germi cristallini spontaneamente. In tali casi, per ottenere i germi di partenza si può seminare la soluzione soprassatura con alcuni cristalli presi dal contenitore originario. Il sale di Seignette ha l'inconveniente di sfiorire all'aria, quindi va conservato con le dovute cautele in un recipiente chiuso.

Come si vede in Figura 8.9, la solubilità del sale di Seignette è molto sensibile alle variazioni di temperatura; se da un lato questa caratteristica rende proficuo il metodo della soluzione soprassatura, dall'altro richiede un controllo accurato della temperatura di lavoro. Bastano variazioni contenute della temperatura per modificare lo stato della soluzione da soprassatura a sottosatura. Come punto di partenza, si può preparare una soluzione soprassatura a partire da 100 g di acqua e 130 g di sale. In alternativa, 9 g di sale di Seignette aggiunti a una soluzione satura ottenuta da 100 g di acqua a temperatura ambiente daranno risultati simili. In Figura 8.10 vengono riportate le immagini di un cristallo di sale di Seignette cresciuto da una soluzione leggermente soprassatura e la morfologia tipica dei cristalli (Figura B.2).

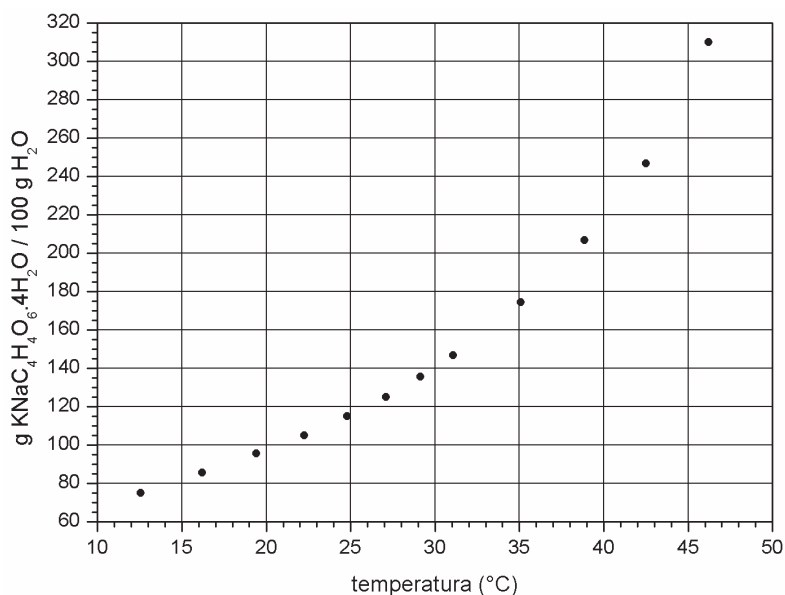


Figura 8.9: Curva di solubilità di $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

8.2.5 Ricetta no. 5: cloruro di sodio

Il cloruro di sodio, il comune sale da cucina, è una sostanza di generale impiego quotidiano. La sua produzione e commercializzazione ha rivestito sin dai tempi antichi un'importanza strategica di tipo economico e politico per numerose nazioni e popolazioni. Il vocabolo

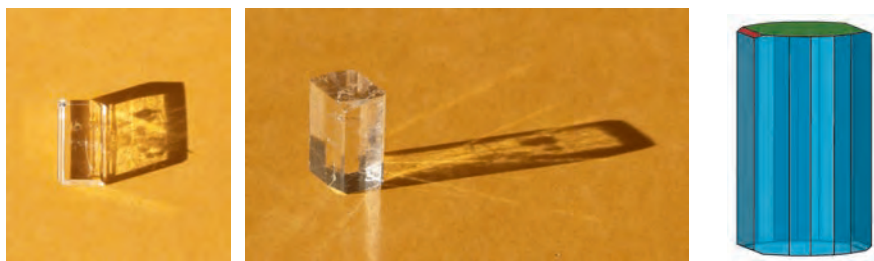


Figura 8.10: A sinistra e al centro: un cristallo di $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cresciuto da una soluzione leggermente soprasatura. A destra: la tipica morfologia per il sale di Seignette.

salario, così come la denominazione dell'antica Via Salaria, derivano dal periodo storico dell'antica Roma, rispettivamente dall'utilizzo del sale come forma di pagamento dei legionari romani e dalla strada utilizzata per il trasporto via terra del medesimo.

Tabella 8.5: Solubilità di NaCl in acqua a diverse temperature.

temperatura (°C)	NaCl (g/100 g H_2O)
0,0	35,65
10,0	35,67
20,0	35,81
25,0	35,92
30,0	36,04
40,0	36,33
50,0	36,67
60,0	37,06
70,0	37,49
80,0	38,01
90,0	38,50
100,0	39,12
118,0	39,78

Come si è visto nell'introduzione storica, la produzione di sale va sicuramente annoverata tra i primi processi di cristallizzazione approntati dall'umanità, mediante l'evaporazione del solvente, l'acqua, su vasta scala. Con esclusione dei giacimenti naturali ove il sale viene estratto già cristallizzato grazie a particolari processi geologici, la produzione di sale da cucina passa necessariamente attraverso l'ottenimento di soluzioni soprasature dall'acqua dei mari e degli oceani. Considerato che la concentrazione media del cloruro di sodio nell'acqua di mare è decisamente inferiore al valore di saturazione, per raggiungere una soprasaturazione sufficiente a innescare la nucleazione di nuovi cristalli è necessario evaporare grandi quantità di acqua. Non è un caso che le saline siano situate in località con venti costanti e caldi che velocizzano il processo di evaporazione dell'acqua. Di fatto, la produzione di sale è una **cristallizzazione frazionata** durante la quale vengono separati gradualmente

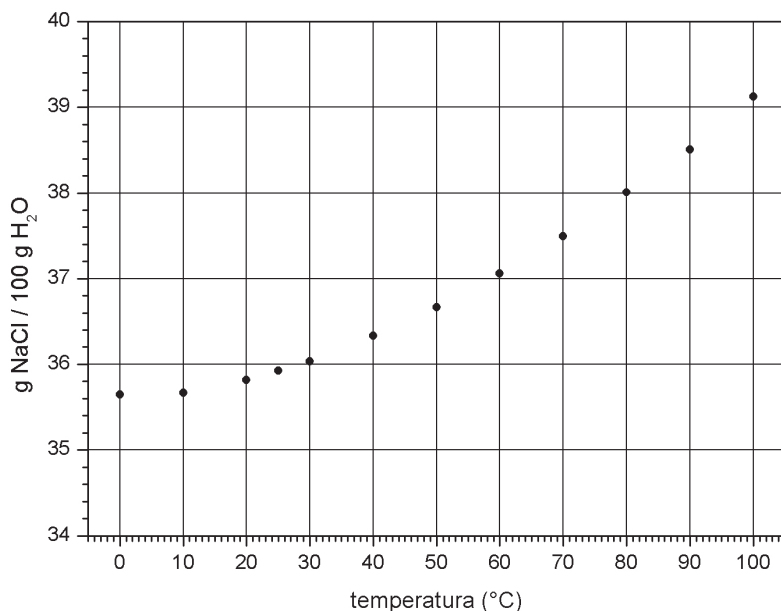


Figura 8.11: Curva di solubilità di NaCl.

anche gli altri sali presenti nell'acqua di mare (carbonato di calcio, solfato di calcio che precipita come biidrato, ovvero il minerale denominato gesso) e infine il cloruro di sodio. Verso la fine del processo, quando la frazione originaria di acqua è diminuita notevolmente, oltre al cloruro di sodio residuo sono presenti altri sali minori di interesse industriale.

Dato il costo minimo del cloruro di sodio per alimentazione umana, si propone di provare a crescerne i cristalli. La cristallizzazione del cloruro di sodio è in realtà una delle più difficili: ottenere cristalli limpidi e di taglia centimetrica è un'impresa impegnativa. Un fattore che aggrava la situazione è la curva di solubilità, la quale mostra solo un debole incremento di solubilità al crescere della temperatura (in Figura 8.11 si noti l'escursione assoluta dei valori delle ordinate); quindi, il metodo della soluzione soprasatura è poco proficuo (Figura 7.20). Di conseguenza, senza l'impiego di grandi volumi di soluzione si possono ottenere solo cristalli di pochi millimetri di lato. Un'altra peculiarità del cloruro di sodio è la facilità con cui i cristalli sviluppano facce concave a scalinata (a tramoggia, Figura 7.37), a cui si aggiungono numerose inclusioni di soluzione con le conseguenti velature dei cristalli.

Nonostante queste difficoltà, crescendo i cristalli con sufficiente lentezza, è possibile raggiungere con una certa facilità la taglia centimetrica, senza una eccessiva opacizzazione (Figura 8.12). Poiché il sale commercializzato può contenere fibre di carta distaccate dalle pareti interne della confezione, oppure sostanze insolubili utilizzate per impedire l'agglomerazione del sale in presenza di elevata umidità ambientale, prima di iniziare la crescita per evaporazione isoterma, è consigliabile filtrare su carta da filtro o, quantomeno, decantare la soluzione per eliminare le fibre di carta e gli altri materiali in sospensione. Data la bassa solubilità del cloruro di sodio, conviene partire da almeno 500 cm³ di soluzione. Una volta ottenuti i cristalli di NaCl è possibile sacrificarne alcuni per studiare agevolmente



Figura 8.12: In alto: germi cristallini di cloruro di sodio cresciuti per evaporazione del solvente a temperatura ambiente. In basso: a sinistra cristalli limpidi di ca. 1 cm di lato cresciuti lentamente e un cristallo con facce a tramoggia; a destra il cristallo con facce a tramoggia visto a maggiore ingrandimento.

la proprietà della sfaldatura, che per questo sale avviene secondo le facce del cubo. Nella conservazione dei cristalli va tenuta in debito conto la forte igroscopicità del cloruro di sodio, di cui osserviamo gli effetti quando, nelle giornate molto umide, i cristalli non vogliono saperne di uscire dai fori del dispensatore di sale. Infine, si può provare a crescere i cristalli di cloruro di sodio in presenza di urea per ottenere cristalli cubici con piccole facce dell'ottaedro o addirittura ottaedri puri (come in Figura 7.3).

8.2.6 Ricetta no. 6: saccarosio

Il saccarosio, ovvero lo zucchero da tavola, è il composto organico prodotto con un elevato grado di purezza in maggiore quantità a livello mondiale: la produzione attuale si aggira intorno ai 200 milioni di tonnellate annue. Se potessimo crescere un unico monocristallo sferico di uguale massa esso misurerebbe circa 600 m di diametro, come un piccolo asteroide!

Lo zucchero viene estratto dalla barbabietola o dalla canna da zucchero in numerosi paesi. In passato, l'Italia è stata un importante produttore di barbabietola da zucchero. La rilevanza economica e sociale di questa sostanza appare già dalla mole di dati chimico-fisici accumulati nel corso degli anni, di cui la Tabella 8.6 rappresenta solamente un minuscolo frammento.

La crescita di cristalli di saccarosio può essere condotta con uno dei tanti zuccheri commerciali raffinati, praticamente privi della colorazione impartita dalle sostanze presenti nei vegetali da cui viene estratto, che possono disturbare la crescita. Una caratteristica

delle soluzioni acquose di saccarosio, comune ad altri composti organici con numerosi gruppi ossidrilici (OH) presenti nella molecola, è l'elevata viscosità, che dà luogo a sciroppi. La

Tabella 8.6: Solubilità di $C_{12}H_{22}O_{11}$ in acqua a diverse temperature.

temperatura (°C)	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (g/100 g H_2O)	temperatura (°C)	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (g/100 g H_2O)
15,0	194,43	53,0	266,96
16,0	195,57	54,0	269,86
17,0	196,74	55,0	272,82
18,0	197,95	56,0	275,84
19,0	199,19	57,0	278,93
20,0	200,47	58,0	282,07
21,0	201,79	59,0	285,29
22,0	203,13	60,0	288,57
23,0	204,52	61,0	291,90
24,0	205,95	62,0	295,32
25,0	207,41	63,0	298,81
26,0	208,92	64,0	302,36
27,0	210,47	65,0	305,98
28,0	212,05	66,0	309,67
29,0	213,68	67,0	313,44
30,0	215,35	68,0	317,27
31,0	217,06	69,0	321,18
32,0	218,82	70,0	325,15
33,0	220,62	71,0	329,21
34,0	222,46	72,0	333,33
35,0	224,35	73,0	337,53
36,0	226,29	74,0	341,81
37,0	228,27	75,0	346,16
38,0	230,30	76,0	350,58
39,0	232,37	77,0	355,08
40,0	234,50	78,0	359,65
41,0	236,68	79,0	364,29
42,0	238,90	80,0	369,01
43,0	241,18	81,0	373,80
44,0	243,51	82,0	378,67
45,0	245,89	83,0	383,60
46,0	248,33	84,0	388,61
47,0	250,82	85,0	393,68
48,0	253,37	86,0	398,83
49,0	255,97	87,0	404,03
50,0	258,63	88,0	409,30
51,0	261,35	89,0	414,63
52,0	264,13	90,0	420,03

viscosità delle soluzioni impedisce di ripulire efficacemente i cristalli al termine della crescita (passare con cura carta assorbente sulle facce dei cristalli) e riduce l'importanza dei moti convettivi che rimescolano la soluzione mano a mano che il soluto si deposita sul cristallo. Di conseguenza, non è possibile ottenere facce lucenti e la crescita dei cristalli di saccarosio richiede tempi lunghi, data la lentezza con cui le molecole di soluto riescono a diffondere verso il cristallo.

Se si è dotati di sufficiente pazienza, la crescita di cristalli di zucchero può dare notevoli soddisfazioni con costi molto contenuti, raggiungendo con una certa facilità una taglia rilevante senza eccessive opacizzazioni dei cristalli (Figura 8.14). La crescita con evaporazione dell'acqua richiede tempi lunghi (alcune settimane) mentre preparando una soluzione soprassatura (3-5 g di soluto in eccesso per 100 g di acqua rispetto alla temperatura di lavoro) si ottengono buoni risultati in pochi giorni. Aumentando la quantità di soluzione è possibile ottenere cristalli di dimensioni notevoli (Figura 8.15). Con un po' spirito di osservazione, si potrà notare che l'asse di maggiore sviluppo dei cristalli di saccarosio cresce con velocità diverse ai due estremi.

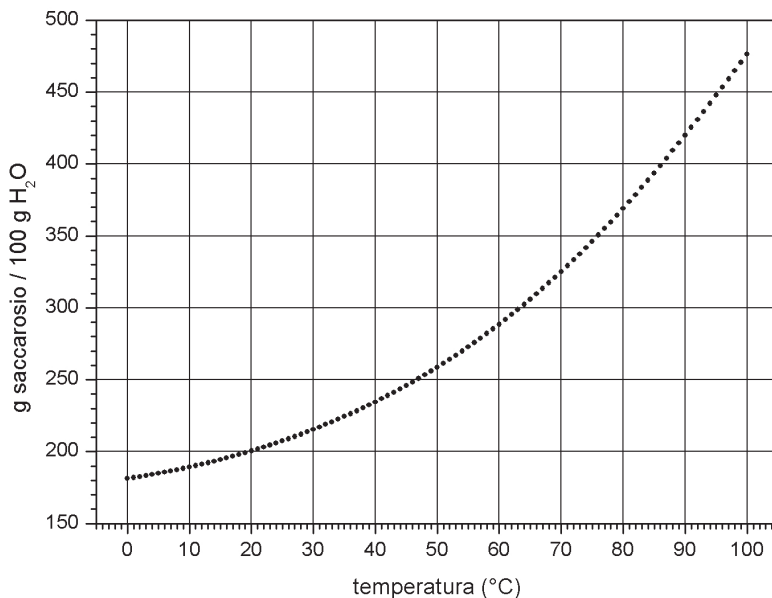


Figura 8.13: Curva di solubilità di $C_{12}H_{22}O_{11}$.

8.2.7 Ricetta no. 7: β -alanina

La β -alanina ($H_2NCH_2CH_2COOH$, $C_3H_7NO_2$) è un amminoacido naturale, isomero strutturale della α -alanina, nella quale il gruppo amminico (NH_2) è situato nella posizione β rispetto al gruppo carbossilico ($COOH$).⁶ È un componente dei peptidi carnosina e anserina, oltre che dell'acido pantotenico (vitamina B5).

⁶Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione CE N. 1272/2008. Questa sostanza non è classificata come pericolosa secondo la Direttiva 67/548/CEE.



Figura 8.14: A sinistra: piccoli germi ottenuti per evaporazione di una soluzione acquosa di saccarosio. Al centro e a destra: cristalli di saccarosio di ca. 3 cm di lunghezza preparati con 300 cm³ di soluzione.

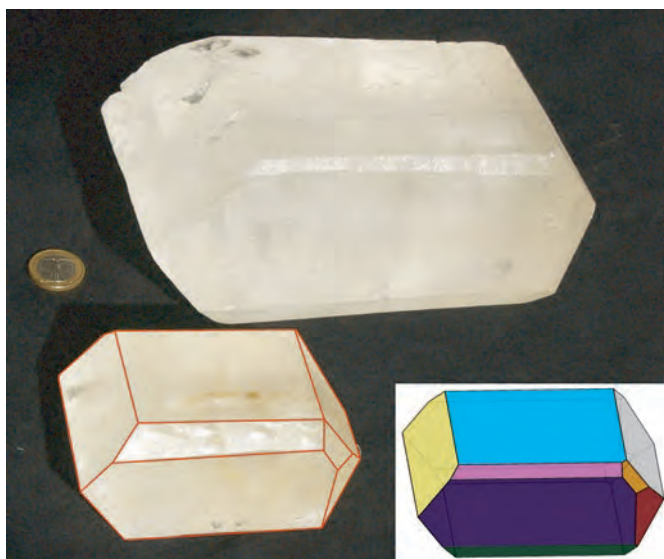


Figura 8.15: Cristalli di saccarosio ottenuti nel 1986 dal Prof. Giorgio Mantovani nei laboratori dell'Istituto di Chimica dell'Università di Ferrara. La crescita isoterma a 25 °C venne effettuata con una soprasaturazione del 10%. Il cristallo più grande misura ca. 20 cm di lunghezza per 2 kg di massa. Nell'inserto in basso a destra appare un modello della morfologia dei cristalli di saccarosio (Figura B.3), evidenziata con tratto rosso sul cristallo posto in basso a sinistra.

Nel caso della β -alanina vi è, sfortunatamente, una grande confusione riguardo alla sua solubilità in acqua, anche in testi specializzati e pubblicati di recente. L'unico valore reperibile nella letteratura scientifica, a nostro giudizio realistico, riguarda la solubilità a 25 °C. Una pubblicazione del 1936 sul *Journal of the American Chemical Society* riporta una solubilità pari 6,12 mol dm⁻³ con una densità di 1,158 g cm⁻³. Con semplici calcoli di stechiometria si ricava una solubilità pari a 89 g di β -alanina in 100 g di acqua. Questo valore la colloca sicuramente tra le sostanze molto solubili in acqua, con i pregi e i difetti che questo comporta per la crescita di cristalli. Per crescere cristalli di dimensioni centimetriche

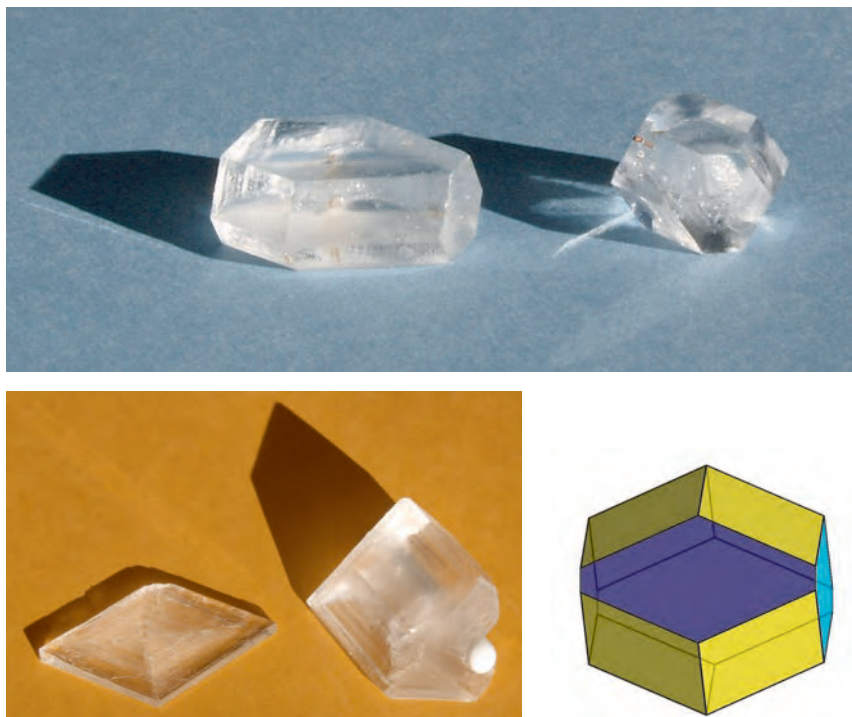


Figura 8.16: In alto: a sinistra cristalli di β -alanina ottenuti incollando un piccolo germe a un sottile filo di rame (preparazione a cura di Silvia Trabattoni, Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano Bicocca); a destra un modello della morfologia osservata (Figura B.4). In basso: cristalli di β -alanina di *ca.* 4 cm di lunghezza.

con il metodo della soluzione soprasatura sono sufficienti 60-70 g di acqua con 56-65 g di β -alanina. Per l'ottenimento dei germi, accade a volte che la soluzione satura lasciata a concentrarsi per evaporazione a temperatura ambiente nuclei con difficoltà. In tal caso si possono aggiungere pochi frammenti cristallini per innescare la nucleazione.

Data la facilità con cui si ottengono grossi cristalli di β -alanina è possibile studiarne la sfaldatura; i piani (010) (in azzurro nella Figura 8.16) si sfaldano facilmente, come descritto a pagina 148.

8.2.8 Ricetta no. 8: idrogenoftalato di potassio

L'idrogenoftalato di potassio⁷ (detto anche ftalato acido di potassio, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$) è il sale monopotassico dell'acido ftalico. Si trova nei laboratori didattici e di ricerca poiché viene utilizzato come standard primario nelle titolazioni delle basi forti (NaOH, KOH), per la preparazione di soluzioni tampone e per la calibrazione dei pH-metri.

⁷Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione CE N. 1272/2008. Questa sostanza non è classificata come pericolosa secondo la Direttiva 67/548/CEE.

L'idrogenoftalato di potassio è stato ampiamente studiato come sistema modello per lo studio dei meccanismi di crescita dei cristalli a partire dalla fine degli anni '80 del secolo scorso fino ad anni più recenti. Senza attrezzature professionali, principalmente un termostato molto stabile con la possibilità di programmare una lenta diminuzione della temperatura, i cristalli di questa sostanza non raggiungeranno probabilmente dimensioni superiori a 1 cm di larghezza, mentre lo spessore rimarrà entro pochi millimetri, dando luogo a cristalli di abito tabulare. L'estensione della faccia (010) (in azzurro nella Figura 8.18) consente di effettuare diverse osservazioni. Innanzitutto, i cristalli di idrogenoftalato di potassio possono essere sfaldati facilmente con una lametta da barba parallelamente alla faccia (010). In secondo luogo, è facile ottenere le figure di corrosione sulla medesima faccia, immergendo per *ca.* 15-30 secondi una sottile lamina sfaldata di recente in una soluzione leggermente sottosatura, oppure in alcol isopropilico addizionato con il 5-10% in volume di acqua. Infine, con un po' di pazienza e l'aiuto di un microscopio ottico a medio ingrandimento, è possibile osservare le bellissime spirali di crescita dalla tipica morfologia, riportata nella Figura 8.19.

Tabella 8.7: Solubilità di $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ in acqua a diverse temperature.

temperatura (°C)	$\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (g/100 g H_2O)	temperatura (°C)	$\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (g/100 g H_2O)
11,0	9,34	36,0	14,68
12,0	9,41	37,0	15,04
13,0	9,50	38,0	15,42
14,0	9,59	39,0	15,80
15,0	9,70	40,0	16,20
16,0	9,82	41,0	16,61
17,0	9,96	42,0	17,04
18,0	10,10	43,0	17,47
19,0	10,26	44,0	17,92
20,0	10,42	45,0	18,37
21,0	10,60	46,0	18,84
22,0	10,79	47,0	19,32
23,0	10,99	48,0	19,81
24,0	11,21	49,0	20,32
25,0	11,43	50,0	20,83
26,0	11,67	51,0	21,36
27,0	11,92	52,0	21,90
28,0	12,18	53,0	22,45
29,0	12,45	54,0	23,01
30,0	12,73	55,0	23,58
31,0	13,03	56,0	24,17
32,0	13,33	57,0	24,76
33,0	13,65	58,0	25,37
34,0	13,98	59,0	25,99
35,0	14,32	60,0	26,62

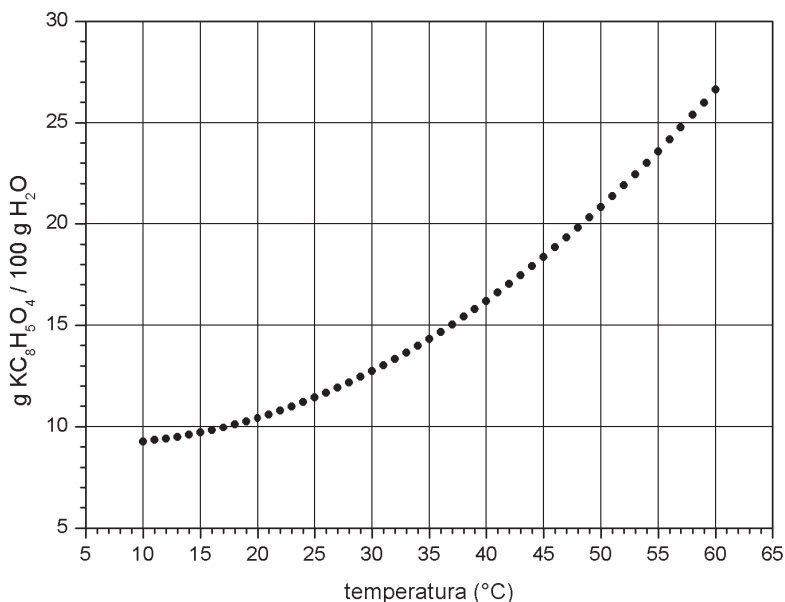


Figura 8.17: Curva di solubilità di $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$.

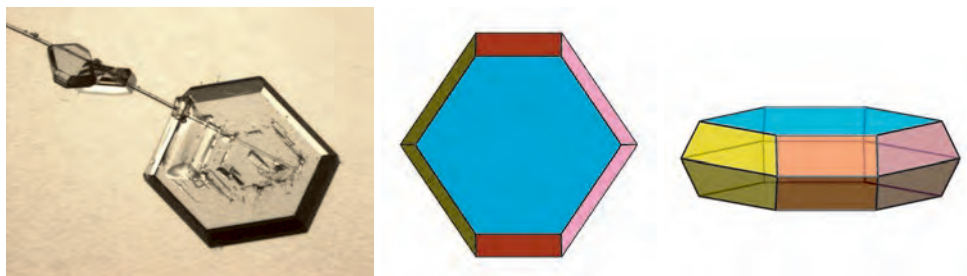


Figura 8.18: A sinistra: cristalli di idrogenoftalato di potassio formatisi spontaneamente su un filo di nylon. Al centro e a destra: la tipica morfologia tabulare dei cristalli di idrogenoftalato di potassio (Figura B.5).

8.2.9 Ricetta no. 9: solfato di potassio

Il solfato di potassio (K_2SO_4 , sale di Glaser) trova impiego in agricoltura come fertilizzante apportatore di ioni potassio.⁸ Questo sale era noto già nel secolo XIV e fu studiato anche da R. Boyle.

Come si può osservare dai dati riportati nella Tabella 8.8, la solubilità del solfato di potassio è poco dipendente dalla temperatura, con una curva dalla concavità rivolta verso il

⁸Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione CE N. 1272/2008. Questa sostanza non è classificata come pericolosa secondo la Direttiva 67/548/CEE.

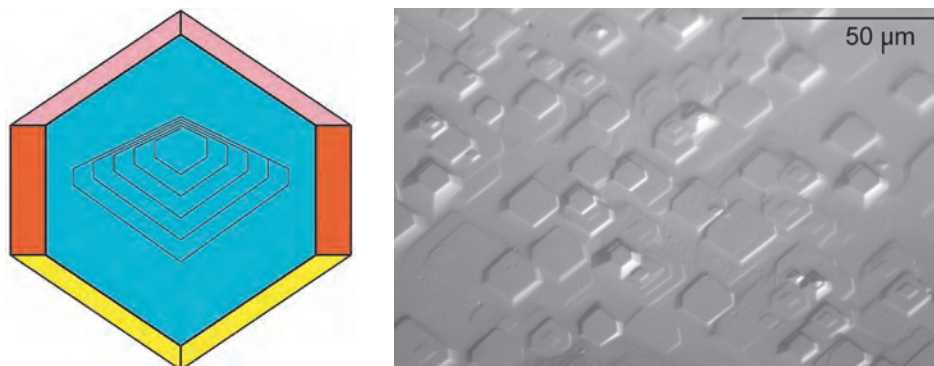


Figura 8.19: A sinistra: morfologia delle spirali di crescita sulla superficie (010) di $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$. A destra: figure di corrosione prodotte sulla faccia (010) di $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$ con una miscela alcol isopropilico:acqua in rapporto 95:5 volume a volume.

basso, ovvero l'innalzamento di temperatura diviene sempre meno efficace per incrementare la solubilità (Figura 8.20).

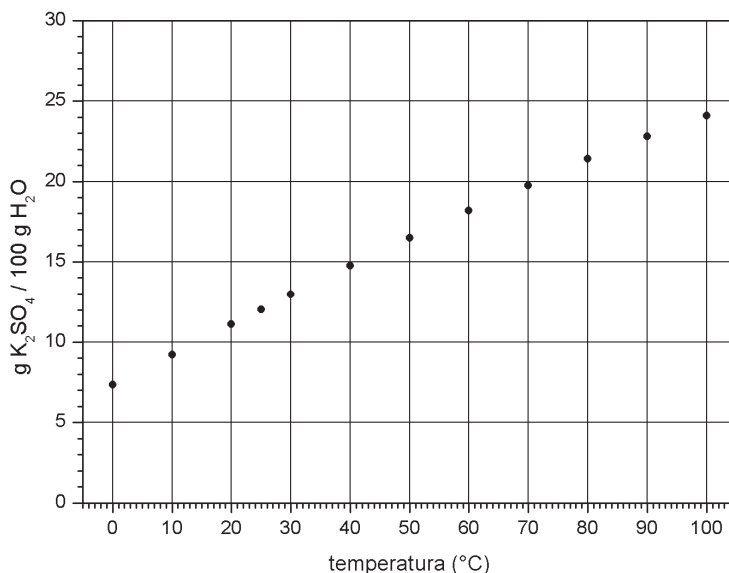
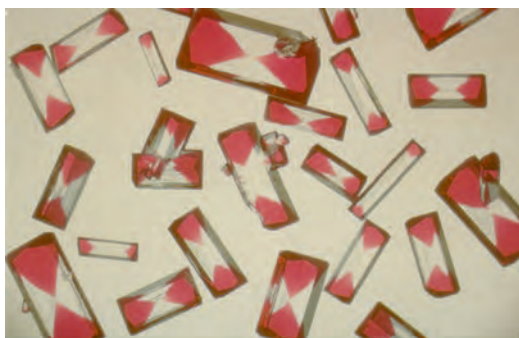
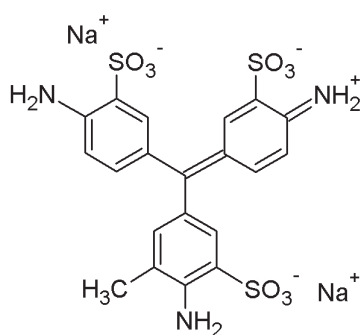
Si propone la crescita di cristalli di questo sale un po' ostico perché si possono ottenere bellissimi cristalli in presenza di opportuni coloranti organici. Viene qui citato solo il sale di sodio della fucsina acida ($\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$), la cui formula di struttura è riportata in Figura 8.21.⁹

Come si può notare, l'affinità della fucsina per il solfato di potassio deriva dalla presenza di tre gruppi solfonato (SO_3^-), simili agli anioni solfato (SO_4^{2-}) presenti in questo sale, come descritto a pagina 182. Per crescere cristalli di K_2SO_4 come quelli della Figura 7.42, si può

Tabella 8.8: Solubilità di K_2SO_4 in acqua a diverse temperature.

temperatura (°C)	K_2SO_4 (g/100 g H_2O)
0,0	7,35
10,0	9,22
20,0	11,11
25,0	12,04
30,0	12,97
40,0	14,76
50,0	16,50
60,0	18,17
70,0	19,75
80,0	21,40
90,0	22,80
100,0	24,10

⁹Indicazioni di pericolo: irritazione oculare; nocivo se ingerito; provoca irritazione cutanea; provoca grave irritazione oculare; può irritare le vie respiratorie; tossicità specifica per organi bersaglio.

Figura 8.20: Curva di solubilità di K₂SO₄.Figura 8.21: A sinistra: la struttura molecolare della fucsina acida. A destra: cristalli di K₂SO₄ cresciuti in presenza di fucsina acida.

preparare una soluzione leggermente soprasatura a temperatura ambiente rispetto al solfato di potassio (ad esempio 100 cm³ di acqua con 15 g di K₂SO₄) sciogliendo direttamente a caldo il sale in acqua. Alla soluzione calda del sale di potassio, vanno aggiunti 5 cm³ di una soluzione acquosa di fucsina acida preparata alla concentrazione di 10 mg/cm³ di colorante. Dopo avere miscelato le due soluzioni si lascia riposare a temperatura ambiente in un luogo tranquillo. Nell'arco di una notte si formeranno numerosi cristalli di solfato di potassio con alcuni settori colorati di rosso (Figura 8.21). La ricetta proposta corrisponde a un rapporto di *ca.* 1000 unità K₂SO₄ per ogni molecola di colorante. Modificando la concentrazione di fucsina acida si possono ottenere variazioni dell'intensità del colore accompagnate da importanti variazioni della morfologia dei cristalli a causa dell'azione dell'impurezza colorata [96] [98] (Figura 7.42).

8.2.10 Ricetta no. 10: diidrogenofosfato di potassio

Il diidrogenofosfato di potassio¹⁰ (KH_2PO_4) è un sale con interessanti proprietà fisiche quali l'effetto piezoelettrico (la capacità di generare una differenza di potenziale quando un cristallo è soggetto a una deformazione meccanica) e la generazione di seconda armonica, ovvero di radiazione elettromagnetica di frequenza doppia rispetto alla radiazione incidente. È proprio quest'ultima proprietà che li rende fondamentali per il progetto di ricerca sulla fusione nucleare presso il LLNL citato a pagina 14.

Tabella 8.9: Solubilità di KH_2PO_4 in acqua a diverse temperature.

temperatura (°C)	KH_2PO_4 (g/100 g H_2O)
0,0	14,78
5,0	16,28
10,0	18,34
15,0	20,29
20,0	22,62
25,0	25,06
30,0	28,04
35,0	30,98
40,0	33,51
45,0	36,80
50,0	40,85
60,0	50,15
70,0	58,86
80,0	70,36
90,0	83,49

Con KH_2PO_4 è possibile crescere cristalli di grossa taglia e in tempi rapidi. La solubilità di questo sale e la sua variazione con la temperatura si prestano bene alla preparazione di soluzioni soprasature dotate di una buona stabilità rispetto alla nucleazione spontanea. Senza arrivare ai livelli di sofisticazione richiesti per la crescita a livello professionale (ad esempio filtrando le soluzioni su membrane con pori da 0,020 micrometri per eliminare le particelle estranee ed eventuali nuclei), una soluzione soprasatura che contenga *ca.* 30 g di KH_2PO_4 per 100 g di acqua è in grado di produrre pochi cristalli di taglia centimetrica (Figura 8.23) da usare successivamente come germi per ottenere cristalli ancora più grossi.

Anche il diidrogenofosfato di potassio mostra un'elevata affinità per alcuni coloranti organici [99]. Nel caso del colorante noto con il nome di amaranto¹¹ (sinonimi: rosso acido 27, azorubina S) si ottengono bellissimi cristalli con alcuni settori di crescita colorati (Figura 8.23). Partendo da 17 g di KH_2PO_4 disciolti a caldo in 50 cm³ di acqua e aggiungendo sotto agitazione 4 cm³ di una soluzione acquosa di amaranto (concentrazione in amaranto

¹⁰Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione CE N. 1272/2008. Questa sostanza non è classificata come pericolosa secondo la Direttiva 67/548/CEE.

¹¹Indicazioni di pericolo: irritazione oculare; nocivo se ingerito; provoca irritazione cutanea; provoca grave irritazione oculare: può irritare le vie respiratorie; tossicità specifica per organi bersaglio.

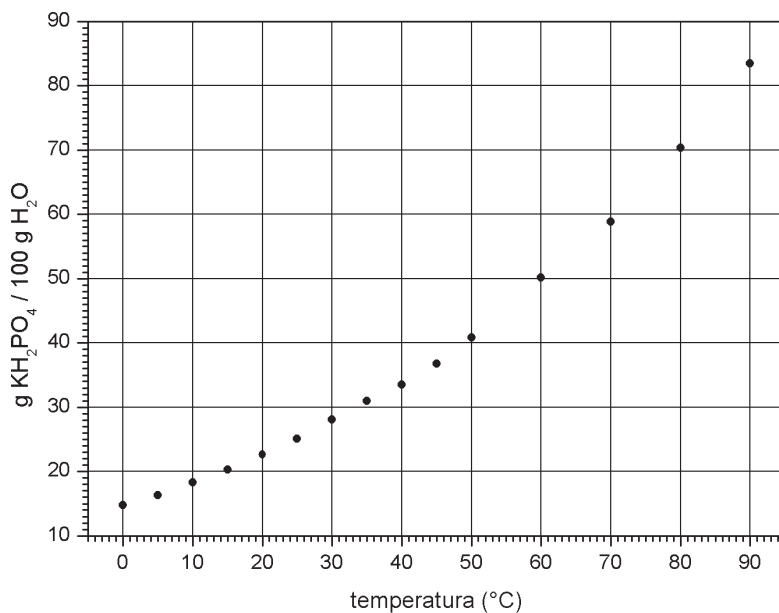


Figura 8.22: Curva di solubilità di KH_2PO_4 .

pari a 1 mg/cm^3) si ottengono nel giro di 4-8 ore cristalli di KH_2PO_4 con la tipica “clessidra rossa” dovuta alla presenza della molecola organica all’interno del solido cristallino.

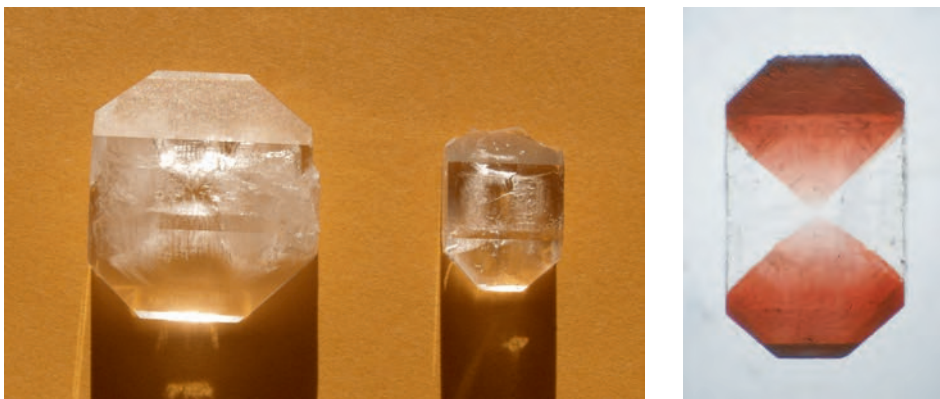


Figura 8.23: A sinistra: cristalli di KH_2PO_4 ottenuti per raffreddamento di una soluzione soprasatura. Il cristallo più grande misura *ca.* 3 cm. A destra: un cristallo di KH_2PO_4 cresciuto in presenza del colorante organico amaranto (per gentile concessione di Bart Kahr, Dipartimento di Chimica, Università di New York, Stati Uniti).

Appendice A: per i più curiosi e impavidi

(P. Roversi)

I massimi della figura di diffrazione del cristallo hanno luogo nelle direzioni in cui la figura di diffusione della cella unitaria sopravvive all'interferenza creata dalla periodicità del cristallo. Una volta cresciuto il cristallo ed esposto ai raggi X, il cristallografo ha il compito primario di misurare l'intensità di questi massimi di raggi X diffratti. Ma per poterlo fare occorre sapere in quale direzione effettuare la misura! Questa Appendice è per i più curiosi e impavidi - dato che c'è sempre qualche individuo curioso che ne vuole sapere di più o non si accontenta di una verità come fosse un dogma religioso - e spiega il ragionamento per predire le direzioni dei raggi diffratti, assieme ad alcune delle derivazioni matematiche dei concetti che appaiono nel Capitolo sulla diffrazione. Ovviamente ci sono molti libri migliori di questo per approfondire lo studio della diffrazione: vi invitiamo e incoraggiamo tutti caldamente a prenderli in prestito in biblioteca e a studiarli con attenzione.

A.1 Interferenza di onde diffuse da due punti

Pensiamo a due onde entrambe di lunghezza d'onda pari a λ metri, che partono da una stessa sorgente, e si ripetono in direzione $\hat{\mathbf{n}}$. Le onde sono in fase all'inizio della loro traiettoria, e rimarranno in fase e si sommeranno in maniera costruttiva ogni volta che le loro traiettorie differiscano di una lunghezza Δ pari a un numero intero n di lunghezze d'onda: $\Delta = n\lambda$.

Per non doverci preoccupare esplicitamente della lunghezza d'onda, definiamo il vettore $\mathbf{k}$, che ci dà la direzione dell'onda, come $\mathbf{k} = \hat{\mathbf{n}}/\lambda$. Si noti che questo vettore ha dimensioni di una lunghezza reciproca (m^{-1}), e per questo lo pensiamo in uno spazio chiamato **spazio reciproco**.

Fatta questa premessa, un'onda piana che si ripete in direzione $\mathbf{k}$ deve soddisfare le seguenti caratteristiche:

1. Deve essere un'onda, ovvero una funzione che ha lo stesso valore in un punto $\mathbf{r}$ e in tutti i punti $\mathbf{r} + \Delta\hat{\mathbf{n}}$ situati a una distanza $\Delta = n\lambda$ nella direzione di propagazione della radiazione.
2. Deve essere piana, ovvero avere lo stesso valore in tutti i punti $\mathbf{r}_\perp$ che giacciono su un piano ortogonale a $\mathbf{k}$, ovvero punti per cui $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\perp = D/\lambda$, dove D è la distanza del piano in questione dall'origine.

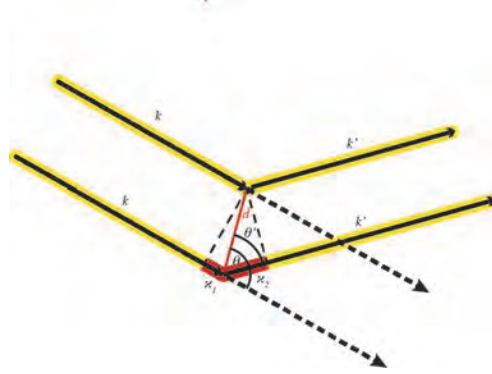


Figura A.1: Interferenza di onde. La costruzione di von Laue per calcolare le condizioni di interferenza costruttiva da parte di due diffusori separati da un vettore $\mathbf{d}$. I raggi primari arrivano nella direzione $\mathbf{k}$. I raggi diffusi viaggiano in direzione $\mathbf{k}'$. La differenza tra i due cammini ottici è in rosso, $d \cos \theta' - d \cos \theta$.

Potete allora verificare che la seguente funzione è un'onda piana che si ripete in direzione $\mathbf{k}$:

$$e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \cos(2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + i \sin(2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

Vediamo ora cosa accade quando l'onda rappresenta la radiazione elettromagnetica che incontra due diffusori situati agli estremi di un vettore $\mathbf{d}$ e la radiazione diffusa da entrambi arrivi ad un contatore di fotoni, vedi Figura A.1. Il contatore di fotoni è così distante dai due diffusori che possiamo approssimare le traiettorie dei raggi diffusi come parallele (lungo il vettore unitario $\hat{\mathbf{n}}'$).

Analogamente a quanto fatto per la direzione $\hat{\mathbf{n}}$, anche per $\hat{\mathbf{n}}'$ si usa un vettore $\mathbf{k}'$ che incorpori la lunghezza d'onda e quindi consenta di scrivere l'onda senza notazione esplicita per λ : $\mathbf{k}' = \hat{\mathbf{n}}'/\lambda$.

La differenza nei cammini ottici delle due onde si calcola come $\mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}}' - \hat{\mathbf{n}})$ ovvero $d \cos \theta' - d \cos \theta$. Se il contatore di fotoni è posto nella direzione della radiazione incidente (*i.e.* $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}}'$), le due onde diffuse percorrono traiettorie di eguale lunghezza, e si sommano senza cancellarsi. Per qualsiasi altro angolo $\theta + \theta'$ tra la radiazione incidente e la direzione in cui misuriamo la radiazione diffusa, l'interferenza costruttiva tra le due onde richiede quindi che sia soddisfatta l'equazione $d \cos \theta' - d \cos \theta = n\lambda$

ovvero:

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = n. \quad (\text{A.2})$$

Per generici angoli θ e θ' che non soddisfino questa relazione, le onde si sommeranno fuori fase, interferendo tra loro, col risultato che si crea al variare degli angoli θ e θ' una figura di diffusione. Le direzioni $\mathbf{n}'$ che soddisfano l'equazione A.2 sono i massimi della figura di diffusione dei due elettroni, ovvero le direzioni in cui la radiazione diffusa dai due elettroni ha intensità massima.

A.2 La condizione di von Laue

Nella sezione A.1 abbiamo visto che due elettroni situati agli estremi di un vettore $\mathbf{d}$ diffondono in maniera costruttiva la radiazione di lunghezza d'onda λ che arriva dalla direzione $\mathbf{n}$ nelle direzioni $\mathbf{n}'$ che soddisfano l'equazione A.2.

Assumiamo ora di conoscere i parametri di cella e l'orientazione del cristallo rispetto al fascio di raggi X: è allora possibile calcolare le posizioni di tutti i vettori reticolari $\mathbf{D}$. Consideriamo ora due volumi infinitesimi di cristallo separati da un vettore reticolare $\mathbf{D}$ (i due volumi sono quindi equivalenti) e vediamo cosa succede alla figura di diffrazione (o di interferenza) di raggi X che incidano su elettroni di questi due volumi. Basta sostituire $\mathbf{D}$ a $\mathbf{d}$ nell'equazione A.2:

$$\mathbf{D} \cdot (\hat{\mathbf{n}}' - \hat{\mathbf{n}}) = n\lambda. \quad (\text{A.3})$$

ovvero, in termini di vettori diffusione $\mathbf{k}$:

$$\mathbf{D} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = n. \quad (\text{A.4})$$

o ancora:

$$e^{2\pi i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{D}} = 1 \quad (\text{A.5})$$

Definendo ora un vettore reticolare reciproco $\mathbf{K}$ come un vettore per il quale:

$$e^{2\pi i\mathbf{K} \cdot \mathbf{D}} = 1 \quad (\text{A.6})$$

scopriamo che raggi X che incidano in direzione $\mathbf{k}$ su un volume infinitesimo di cristallo e su tutti i volumi cristallograficamente equivalenti sotto una traslazione reticolare $\mathbf{D}$, verranno diffusi in maniera costruttiva nelle direzioni $\mathbf{k}'$ per le quali:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K} \quad (\text{A.7})$$

Questa condizione è chiamata la **condizione di von Laue**, e introduce un reticolo speciale, al quale appartiene il vettore $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Questo reticolo è calcolabile a partire dal reticolo del cristallo, e si chiama **reticolo reciproco**.

A.2.1 Il reticolo reciproco

Diamo ora un'occhiata più da vicino ai vettori che soddisfano la condizione A.6: come si è appena detto, sono vettori che appartengono a un reticolo chiamato **reticolo reciproco**, che ha per vettori di base tre vettori $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ e $\mathbf{c}^*$, così definiti:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \\ \mathbf{b}^* &= \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})} \\ \mathbf{c}^* &= \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Un vettore generico del reticolo reciproco si scrive:

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (\text{A.9})$$

dove h, k, l sono numeri interi. È facile verificare che tali vettori soddisfano alla condizione A.6. Dato un vettore reticolare generico $\mathbf{D} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + o\mathbf{c}$ (dove m, n, o sono numeri interi):

$$\begin{aligned} \mathbf{K} \cdot \mathbf{D} &= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + o\mathbf{c}) = \\ &hm(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}) + kn(\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}) + lo(\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}) = \\ &hm + kn + lo \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

dove $hm + kn + lo$ è un numero intero. Infatti, dalle definizioni A.8, segue che $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$.

A.2.2 La costruzione di Ewald

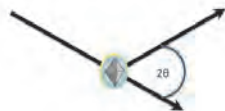
Consideriamo ora il cristallo e il fascio di raggi X: in questa sezione ci proponiamo di illustrare la costruzione di Ewald che consentirà di predire le direzioni in cui si originano raggi diffratti (Figura A.2a) mentre il cristallo viene ruotato nei raggi X, una volta che si conoscano:

1. le dimensioni della cella unitaria;
2. l'orientazione del cristallo;
3. la lunghezza d'onda dei raggi X usati;
4. la direzione da cui provengono i raggi X.

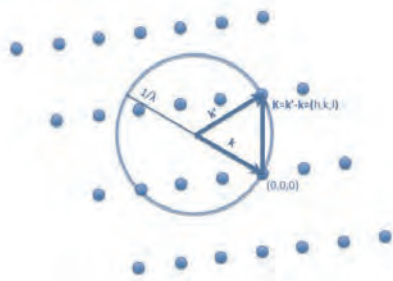
Si costruisca innanzitutto una sfera di raggio $1/\lambda$, centrata attorno al punto in cui il fascio incontra il cristallo. Questa sfera si chiama la **sfera di Ewald**. Si considerino inoltre il vettore $\mathbf{k}$, che indica la direzione del fascio primario, e un vettore $\mathbf{K}$ del reticolo reciproco. L'origine del reticolo reciproco $h = 0, k = 0, l = 0$ si prende nel punto in cui il fascio primario incontra la sfera di Ewald. Mentre il cristallo ruota attorno al suo centro, dobbiamo immaginare il reticolo reciproco ruotare attorno alla sua origine (i reticoli reali e reciproco sono solidali). La sfera di Ewald, i vettori $\mathbf{k}$ e $\mathbf{K}$ e i punti del reticolo reciproco sono tutti in spazio reciproco e sono illustrati nella Figura A.2b.

La costruzione di Ewald consente di predire che un raggio diffratto uscirà dal cristallo in direzione $\mathbf{k}'$ ogni volta che per effetto della rotazione del cristallo, l'estremo di un vettore $\mathbf{K}$ toccherà la sfera di Ewald. Tale raggio diffratto è associato al vettore del reticolo reciproco $\mathbf{K}$. La Figura A.2c illustra il cristallo, il raggio primario e il raggio diffratto (spazio reale) che esce dal cristallo quando il vettore $\mathbf{K}$ tocca la sfera di Ewald. La Figura A.2b mostra inoltre che $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}$, come già detto nella Formula A.7.

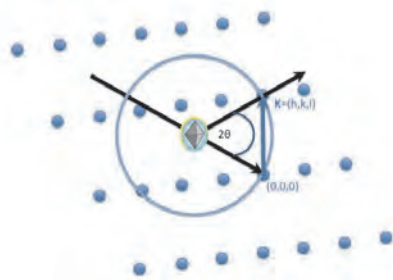
Questa formulazione è molto utile: una volta definito il reticolo cristallino dei vettori $\mathbf{D}$ in termini dei vettori di cella $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, è sempre possibile calcolare il reticolo dei vettori reticolari reciproci $\mathbf{K}$ usando l'equazione A.6, e di qui predire le direzioni $\mathbf{k}'$ in cui si abbia un massimo di diffrazione, usando A.7. È inoltre possibile dimostrare che dalla costruzione di Ewald si può derivare la legge di Bragg. Infine, val la pena notare che la costruzione di



(a) Costruzione di Ewald: spazio reale.



(b) Costruzione di Ewald: spazio reciproco.



(c) Costruzione di Ewald: sovrapposizione di spazi reale e reciproco.

Figura A.2: Costruzione di Ewald. a) Il fascio primario dei raggi X, il cristallo, e un raggio diffratto, tutti in spazio reale. b) Il reticolo reciproco, la sfera di Ewald, i vettori $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$ e il vettore reciproco $\mathbf{K} = (h, k, l)$. c) Costruzione di Ewald: oggetti in spazi reale (vedi [a]) e reciproco (vedi [b]) nella stessa figura.

Ewald si usa quando, seguendo il procedimento contrario, dalle posizioni dei raggi diffratti come misurati con il rivelatore di raggi X, si cerca di risalire al reticolo reciproco, e da questo al reticolo cristallo (“indicizzazione”, vedi Sezione 5.2.1).

A.3 Se periodizzi, perdi.

Immaginiamo di generare un cristallo traslando gli atomi contenuti in una cella unitaria lungo i nodi di un reticolo. Applicando il **teorema della convoluzione**, la figura di diffusione della radiazione che incide su questo cristallo risulta proporzionale alla figura di diffusione della cella unitaria (chiamata *Fattore di struttura*) moltiplicata per zero in tutte le direzioni, eccetto direzioni speciali che dipendono dal reticolo.

In altre parole, la figura di diffusione degli elettroni di tutto il cristallo è una figura di diffrazione che si può calcolare moltiplicando per zero quasi ovunque la figura di diffusione degli elettroni della cella unitaria.

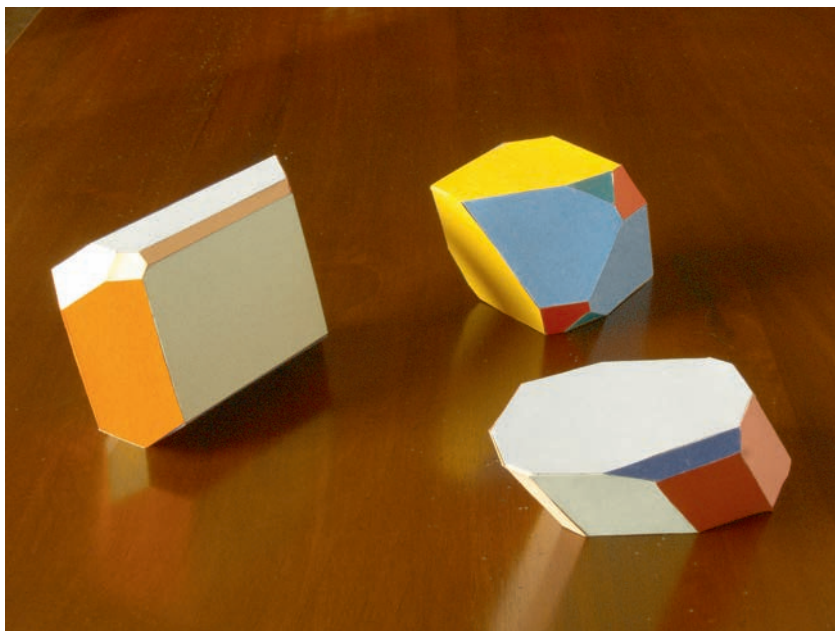
Questo è una conseguenza speciale di una legge più generale chiamata **dualità tra periodizzazione e campionamento**, che si può riassumere così: se una porzione di materia viene ripetuta nello spazio con un periodo definito, la radiazione da essa diffusa verrà campionata, ovvero sarà nulla, eccetto che in direzioni speciali che dipendono dalla geometria di periodizzazione.

Nel momento in cui il cristallografo cresce un cristallo, ai vantaggi di cui abbiamo parlato nella Sezione 3.7, si accompagna una grande perdita di informazione circa la maggior parte della figura di diffusione: dal punto di vista dei raggi X diffusi, se periodizzi, perdi!

Appendice B: poliedri da ritagliare e incollare

(M. Moret)

I modelli dei cristalli devono essere fotocopiati, portandoli alle dimensioni del formato A3. Dopo averli incollati su un cartoncino di medio spessore, è possibile ritagliare il profilo del poliedro sviluppato rispettando le aree in grigio che fungeranno da linguette per la fase di incollatura. Sul sito di S. Weber (www.jcrystal.com/steffenweber) è possibile reperire le viste prospettiche delle forme cristalline di numerosi minerali (alla voce PDF books) oltre che dei programmi Jcrystal e KristalShaper, disponibili a costi molto contenuti.



Alcuni modelli di cristalli ricomposti dalla loro proiezione sviluppata; a sinistra è mostrato un cristallo di saccarosio mentre in basso a destra si osserva un cristallo di solfato di rame pentaidrato.

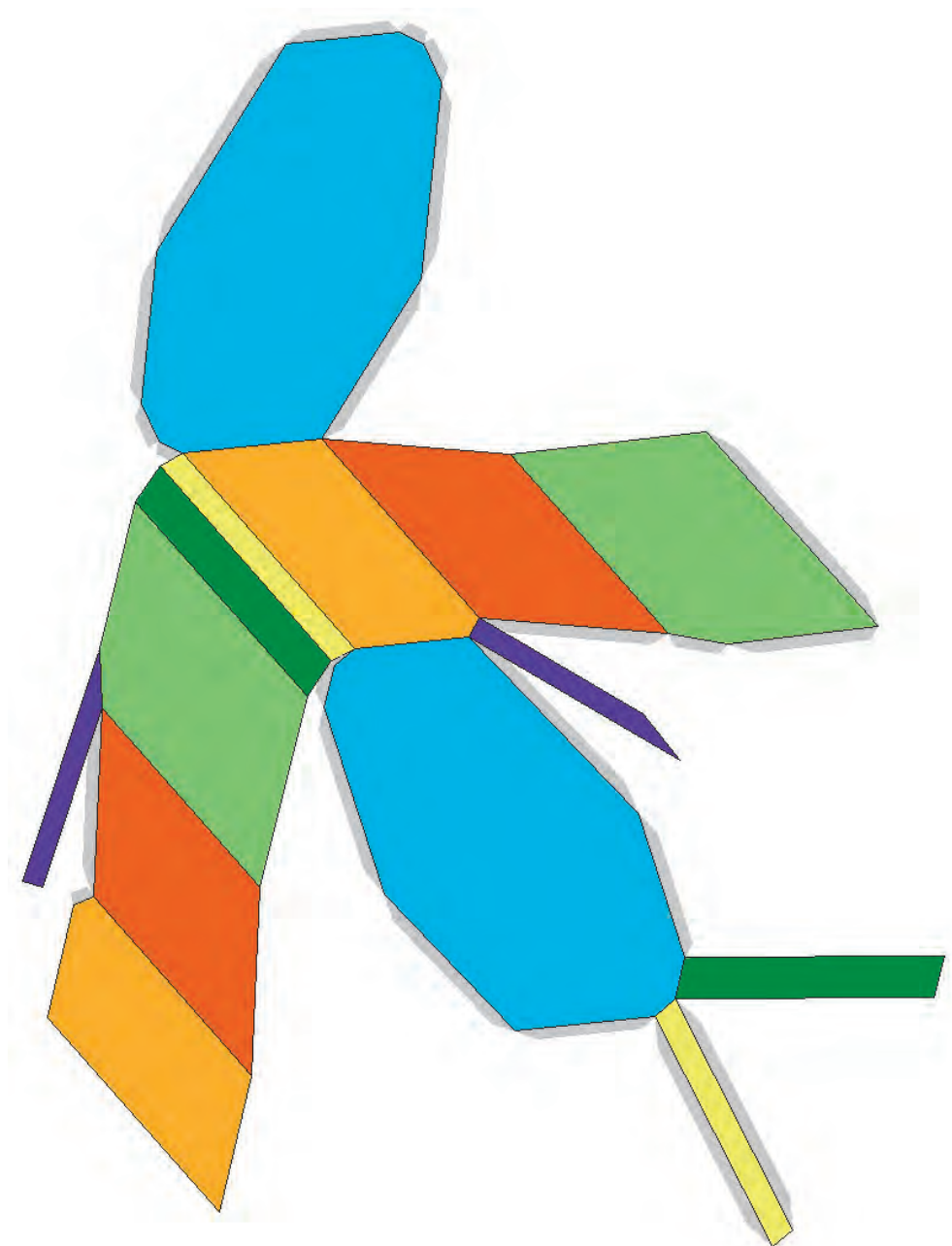


Figura B.1: Sviluppo di un cristallo di solfato di rame pentaidrato.

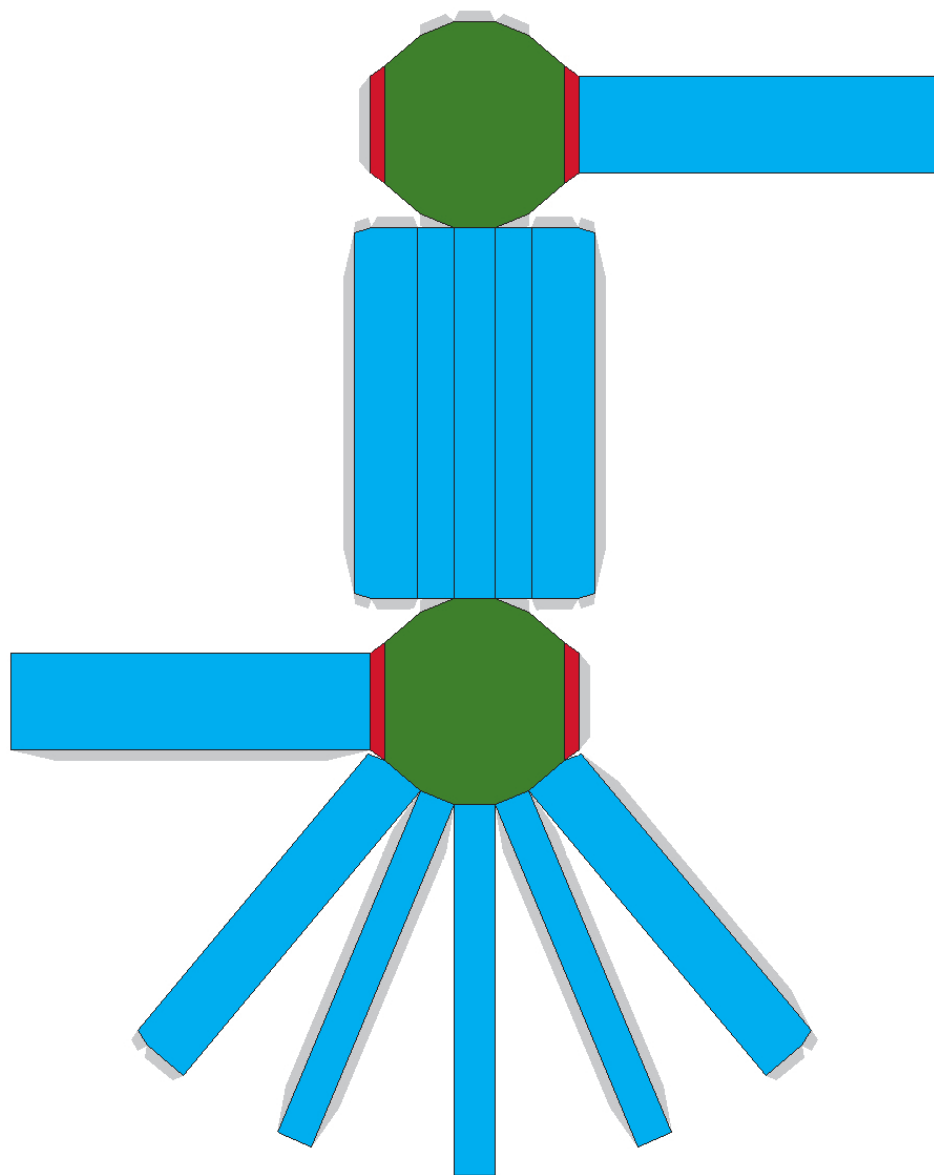


Figura B.2: Sviluppo di un cristallo di tartrato di sodio e potassio tetraidrato.

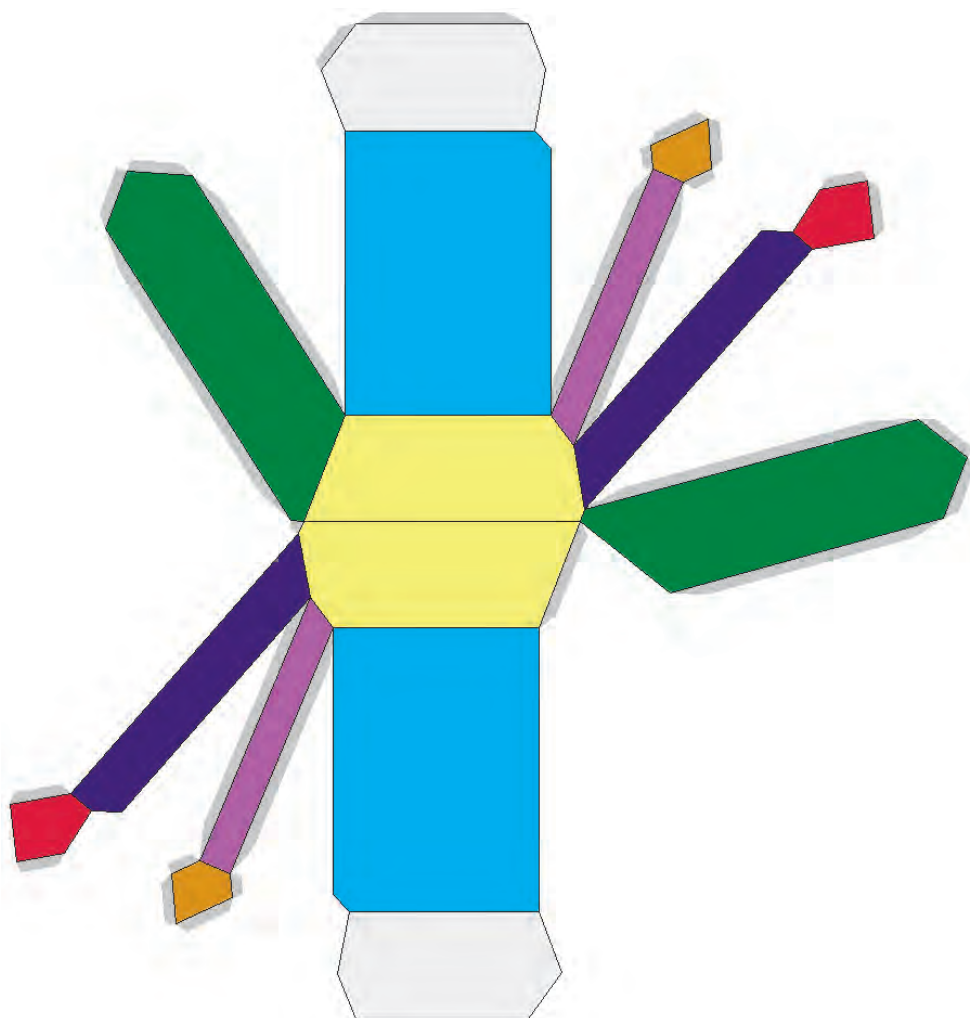


Figura B.3: Sviluppo di un cristallo di saccarosio.

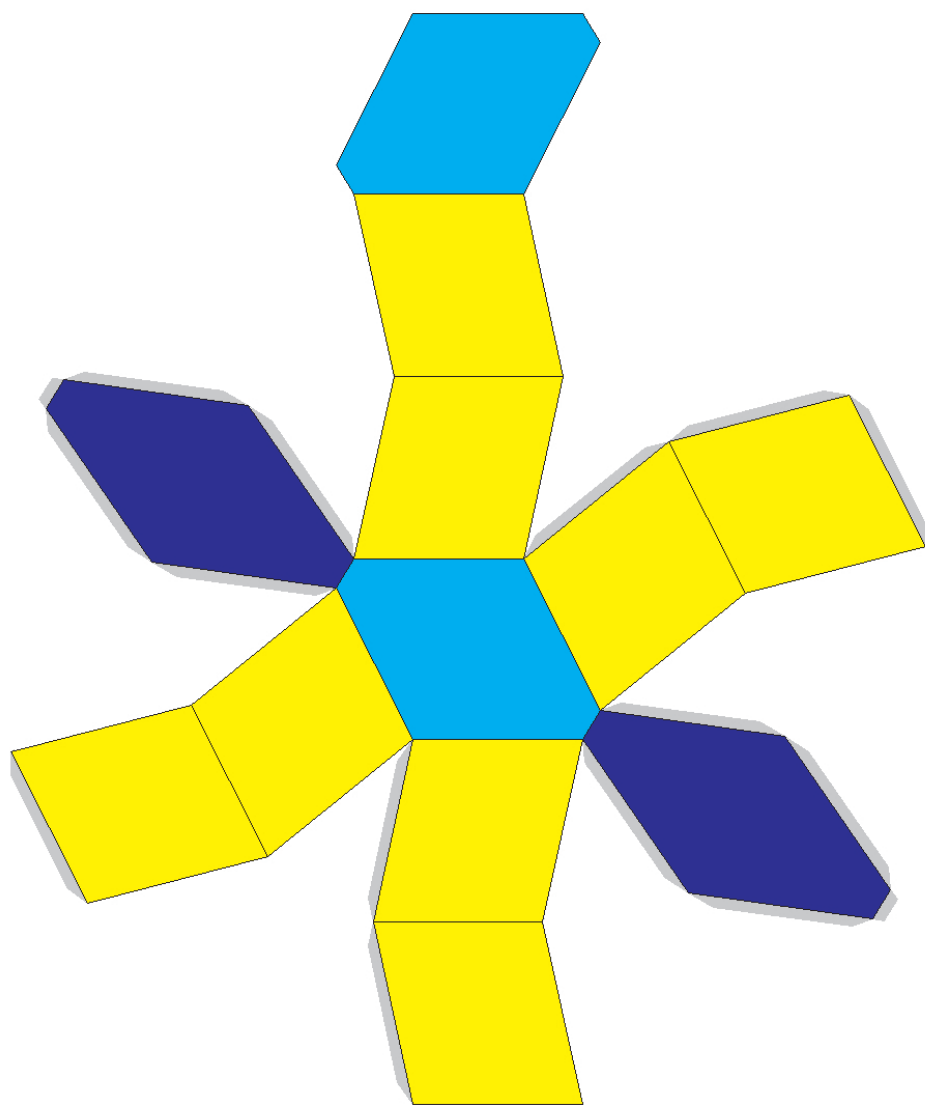


Figura B.4: Sviluppo di un cristallo di β -alanina.

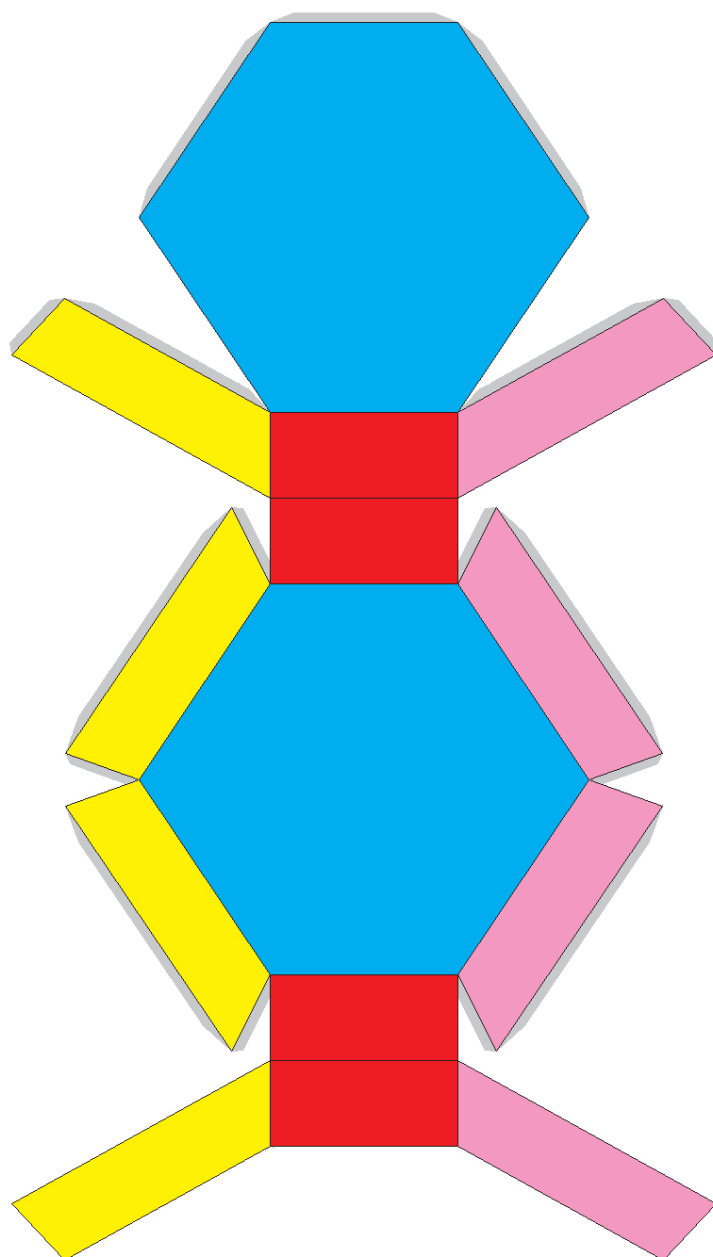


Figura B.5: Sviluppo di un cristallo di idrogenoftalato di potassio.

Appendice C: siti web utili

Associazioni scientifiche:

Associazione Italiana di Cristallografia: www.cristallografia.org

Unione Internazionale di Cristallografia: www.iucr.org

Anno Internazionale della Cristallografia: www.iycr2014.it e www.iycr2014.org

Organizzazione Internazionale per la Crescita dei Cristalli: www.iocg.org

Sito ufficiale dei Premi Nobel: www.nobelprize.org

Video di divulgazione della cristallografia:

www.ba.ic.cnr.it/video

Programmi per la visualizzazione di strutture molecolari e cristalline:

XtalDraw (contiene le coordinate atomiche di centinaia di minerali):

www.geo.arizona.edu/xtal/group/software.htm

Mercury (contiene le coordinate atomiche di 500 strutture cristalline organiche):

www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/FreeSoftware/Pages/FreeMercury.aspx

Jmol: jmol.sourceforge.net

VMD: www.ks.uiuc.edu/Development

Simmetrie dei cristalli:

www.iucr.org/education/pamphlets/13/full-text

Programmi per la visualizzazione della morfologia dei cristalli:

WinxMorph: cad4.cpac.washington.edu/winxmorphhome/winxmorph.htm

JCrystal + KrystalShaper: www.jcrystal.com/steffenweber (a pagamento)

Banche dati cristallografiche:

Caratteristiche chimico-fisiche dei minerali: webmineral.com

Coordinate atomiche di strutture organiche, inorganiche e metallo-organiche:

www.cystallography.net

Coordinate atomiche di strutture organiche e metallo-organiche:

www.ccdc.cam.ac.uk (a pagamento)

Coordinate atomiche di strutture inorganiche e minerali:

www.fiz-karlsruhe.com/icsd.html (a pagamento)

Coordinate atomiche di strutture di proteine, DNA, RNA, virus:

www.rcsb.org

Immagini di cristalli:

Museo virtuale di Mineralogia

www.mineralogy.eu/models.html

Illustrazioni di poliedri e strutture cristalline

www.jcrystal.com/steffenweber

Fotografie e dati sui fiocchi di neve:

**www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals
snowflakebentley.com**

Sintesi e trasformate di Fourier:

Funzioni periodiche monodimensionali: **www.falstad.com/fourier**

Funzioni periodiche bidimensionali: **www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan**

The Fourier Picture book. Pictorial introduction for crystallographers and others:

www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/fourier/fourier.html

The Interactive Structure Factor Tutorial:

www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/sfapplet/sfintro.html

Filmato sulla generazione delle figure di diffrazione:

www.richannel.org/collections/2011/tales-from-the-prep-room#/tales-from-the-prep-room-diffraction

Simulazione del funzionamento di un diffrattometro per cristallo singolo:

phillips-lab.biochem.wisc.edu/xrayviewuse.html

Filmati che illustrano la sfaldatura dei cristalli:

Quarzo e calcite: **www.youtube.com/watch?v=iafahWbrK5Y**

Gesso e mica: **www.youtube.com/watch?v=GkmZiXsB6UE**

Biblioteche digitali:

IUCr teaching pamphlets: **www.iucr.org/education/pamphlets**

Ebooks - Progetto Gutenberg: **www.gutenberg.org**

Biblioteca digitale Gallica - Biblioteca nazionale francese: **gallica.bnf.fr**

e-rara - Biblioteca elettronica svizzera: **www.e-rara.ch**

Bibliografia

- [1] D. Elwell e H. J. Scheel. *Crystal growth from high-temperature solutions*. Academic Press, Londra, 1975.
- [2] H. J. Scheel. *Historical introduction*, in *Handbook of Crystal Growth*, capitolo 1. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993.
- [3] G. Bauer (G. Agricola). *De re metallica*. Basilea, 1556.
- [4] R. Boyle. *The skeptical chymist, or chymico-physical doubts and paradoxes*. Londra, 1661.
- [5] C. Hammond. *Introduzione alla cristallografia*. Zanichelli Editore, Bologna, 1994.
- [6] A. Authier. *Early days of X-ray crystallography*. Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [7] J. Kepler. *Strena seu de nive sexangula*. Francoforte sul Meno, 1611.
- [8] A. F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1950.
- [9] R. Hooke. *Micrographia: or some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses with observations and inquiries thereupon*. Londra, 1665.
- [10] R. J. Haüy. *Essay d'une théorie sur la structure des cristaux*. Parigi, 1784.
- [11] W. Barlow. Über die Geometrischen Eigenschaften homogener starrer Strukturen und ihre Anwendung auf Krystalle [Sulle proprietà geometriche delle strutture rigide omogenee e le loro applicazioni ai cristalli]. *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, 23:1–63, 1894.
- [12] I. Newton. *De natura acidorum*. Cambridge, 1692.
- [13] J. H. Hottinger. *Krystallologia, dissertatio de cristallis, harum naturam, admentem veterum*. Zurigo, 1698.
- [14] M. A. Kappeler (M. A. Cappeller). *Prodromus crystallographiae de cristallis improprie sic dictis commentarium*. Lucerna, 1723.
- [15] G.-F. Rouelle. Mémoire sur les sels neutres, dans lequel on propose une division méthodique de ces sels, qui facilite les moyens pour parvenir à la théorie de leur cristallisation. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, page 353–, 1744.

- [16] G.-F. Rouelle. Sur le sel marine. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, pagine 57–, 1745.
- [17] T. Lowitz. Bemerkungen über das Krystallisiren der Salze, und Anzeige eines sichern Mittels, regelmässige Krystallen zu erhalten [Commenti sulla cristallizzazione dei sali, e l'annuncio di un metodo sicuro per ottenere cristalli regolari]. *Crell's Chemische Annalen*, 1:679, 1786.
- [18] A. V. L. Verneuil. Production artificielle du rubis par fusion. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 135:791, 1902.
- [19] A. N. Holden. Growing single crystals from solution. *Discussions of the Faraday Society*, 5:312–315, 1949.
- [20] T. Head-Gordon e M. E. Johnson. Tetrahedral structure or chains for liquid water. *PNAS, Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103:7973–7977, 2006.
- [21] J. Sun. Core-controlled polymorphism in virus-like particles. *PNAS, Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104:1354–1359, 2007.
- [22] W. L. Bragg. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society of London*, A89:248–277, 1913.
- [23] J. Hvoslef. The crystal structure of L-ascorbic acid, 'vitamin C'. I. The X-ray analysis. *Acta Crystallographica Section B*, 24:23–35, 1968.
- [24] A. Ben-Shem, N. Garreau de Loubresse, S. Melnikov, L. Jenner, G. Yusupova e M. Yusupov. The structure of the eukaryotic ribosome at 3.0 Å resolution. *Science*, 334:1524–1529, 2011.
- [25] V. S. Reddy, S. K. Natchiar, P. L. Stewart e G. R. Nemerow. Crystal structure of human adenovirus at 3.5 Å resolution. *Science*, 329:1071–1075, 2010.
- [26] J. Nelson, X. Huang, J. Steinbrener, D. Shapiro, J. Kirz, S. Marchesini, A. M. Neiman, J. J. Turner e C. Jacobsen. High-resolution X-ray diffraction microscopy of specifically labeled yeast cells. *PNAS, Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107:7235–7239, 2010.
- [27] A. Sommerfeld. *Optics*. Academic press, New York, 1954.
- [28] F. M. Grimaldi. *De lumine*. 1654.
- [29] F. M. Grimaldi. *Physico-mathesis de lumine, coloribus et iride*. 1666.
- [30] I. Newton. *Opticks*. 1704.
- [31] P. P. Ewald. *Fifty years of diffraction*, capitolo 2, pagine 6–8. International Union of Crystallography, Utrecht, 1962.
- [32] P. P. Ewald. *Fifty years of diffraction*, capitolo 2, pagine 9–11. International Union of Crystallography, Utrecht, 1962.

- [33] P. P. Ewald. *Fifty years of diffraction*, capitolo 2, pagine 11–16. International Union of Crystallography, Utrecht, 1962.
- [34] P. P. Ewald. *Fifty years of diffraction*, capitolo 4. International Union of Crystallography, Utrecht, 1962.
- [35] M. Laue. Concerning the detection of X-ray interferences. Nobel Lecture, 12 novembre 1915.
- [36] A. Schönflies. *Kristallsysteme und Kristallstruktur*. Teubner, 1891.
- [37] E. S. Fedorov. *The symmetry and structure of crystals*, pagine 111–255. Fundamental works. Moscow, 1949.
- [38] W. Friedrich, P. Knipping e M. von Laue. Interferenz-Erscheinungen bei röntgenstrahlen [Fenomeni di interferenza nella radiazione di Röntgen]. *Sitzungsberichte der Mathematischen Physikalischen Klasse Königlich Bayerische Akademie der Wissenschaften*, pagine 303–322, 1912.
- [39] W. L. Bragg. The diffraction of X-rays by crystals. Nobel Lecture, 6 settembre 1922.
- [40] P. P. Ewald. *Fifty years of diffraction*, capitolo 5. International Union of Crystallography, Utrecht, 1962.
- [41] S. W. Wilkins. Celebrating 100 years of crystallography. *Acta Crystallographica Section A*, 69:1–4, 2013.
- [42] M. F. Perutz. Sir Lawrence Bragg. *Acta Crystallographica Section A*, 69:8–9, 2013.
- [43] G. K. Hunter. *Light is a messenger. The life and science of William Laurence Bragg*. Oxford University Press, New York, 2004.
- [44] A. Gavezzotti. *Molecular aggregation. Structure analysis and molecular simulation of crystals and liquids*. Oxford University Press, New York, 2006.
- [45] H. Lipson. X-ray diffraction in inorganic chemistry, metallurgy and mineralogy. *Nature*, 157:124–126, 1946.
- [46] H. E. Armstrong. Poor common salt! *Nature*, 120:478, 1927.
- [47] P. Scherrer. *Personal reminiscences*. International Union of Crystallography, Utrecht, 1962.
- [48] A. W. Hull. *Autobiography*. International Union of Crystallography, Utrecht, 1962.
- [49] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir e H. C. Pollock. Radiation from electrons in a synchrotron. *Physical Review*, 71:829–830, 1947.
- [50] O. Mayans, J. Wuerges, S. Canela, M. Gautel e M. Wilmanns. Structural evidence for a possible role of reversible disulphide bridge formation in the elasticity of the muscle protein titin. *Structure*, 9:331–340, 2001.

- [51] E. Girard, L. Chantalat, J. Vicat e R. Kahn. Gd-HPDO3A, a complex to obtain high-phasing-power heavy-atom derivatives for SAD and MAD experiments: results with tetragonal hen egg-white lysozyme. *Acta Crystallographica D*, 58:1–9, 2002.
- [52] J. M. Holton. There and back again: using simulated diffraction images to optimize data processing by ELVES. *Acta Crystallographica Section A*, 64:C77, 2008.
- [53] P. Roversi, E. Blanc, S. Johnson, e S.M. Lea. Tetartohedral twinning could happen to you too. *Acta Crystallographica Section D*, 68:418–424, 2012.
- [54] G. Bricogne. *Bayesian statistical viewpoint on structure determination: basic concepts and examples*, volume 276 of *Methods in Enzymology*, page 361–423. Elsevier, 1997.
- [55] J. S. Kasper, C. M. Lucht e D. Harker. The crystal structure of decaborane, B₁₀H₁₄. *Acta Crystallographica*, 3:436–455, 1950.
- [56] H. Hauptman e J. Karle. *Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal*. American Crystallographic Association Monograph no. 3, New York, 1953.
- [57] M. M. Woolfson. Direct methods - from birth to maturity. *Acta Crystallographica Section A*, 43:593–612, 1987.
- [58] G. Bricogne. Maximum entropy and the foundations of direct methods. *Acta Crystallographica Section A*, 40:410–445, 1984.
- [59] J. M. Robertson. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. quantitative structure determination of the metal-free compound. *Journal of the Chemical Society*, page 1195–1209, 1936.
- [60] E. W. Hughes. The crystal structure of melamine. *Journal of the American Chemical Society*, 63:1737–1752, 1941.
- [61] A. J. McCoy. Liking likelihood. *Acta Crystallographica Section D*, 60:2169–2183, 2004.
- [62] F. H. Allen. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B*, 58:380–388, 2002.
- [63] H. M. Berman, K. Henrick e H. Nakamura. Announcing the worldwide Protein Data Bank. *Nature Structural Biology*, 10:980, 2003.
- [64] F. H. Allen, G. Bergerhoff e R. Sievers, editors. *Crystallographic Databases - Information content, software systems, scientific applications*. Data Commission of the International Union of Crystallography, Bonn, Cambridge, Chester, 1987.
- [65] F. H. Chung e D. K. Smith, editors. *Industrial applications of X-ray diffraction*. CRC Press, New York, 2000.
- [66] E. Sun. Estratto dagli atti della conferenza della Associazione Internazionale dei Medici per la Cura dell'AIDS, 1988.
- [67] J. Bernstein. *Polymorphism in molecular crystals*. Oxford University Press, New York, 2000.

- [68] M. P. Summers, J. E. Carless e R. P. Enever. The polymorphism of aspirin. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 22:615–616, 1970.
- [69] J. Anwar. *Industrial applications of X-ray diffraction*, capitolo Pharmaceuticals: design and development of drug delivery systems, pagine 539–553. CRC Press, New York, 2000.
- [70] J. A. Bouwstra. The skin barrier: a well-organized membrane. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123:403–413, 1997.
- [71] F. H. Chung. *Industrial applications of X-ray diffraction*, capitolo Paint and Pigment industry, pagine 511–526. CRC Press, New York, 2000.
- [72] S. Garfield. *Mauve, how one man invented a color that changed the world*. W. W. Norton & Co., New York, Londra, 2000.
- [73] G. Susich. Identification of organic dyestuffs by X-ray powder diffraction. *Analytical Chemistry*, 22:425–430, 1950.
- [74] A. Whitaker. Fresh X-ray data for two forms of linear trans-quinacridone, C.I. Pigment Violet 19. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 93:15–17, 1977.
- [75] G. D. Potts, W. Jones, J. F. Bullock, S. J. Andrews e S. J. Maginn. The crystal structure of quinacridone: an archetypal pigment. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, pagine 2565–2566, 1994.
- [76] R. H. Bogue. Calculations of compounds in Portland cement. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, 1:192–197, 1929.
- [77] I. C. Madsen e N. V. Y. Scarlett. *Industrial applications of X-ray diffraction*, capitolo Cement: quantitative phase analysis of Portland cement clinker, pagine 415–440. CRC Press, New York, 2000.
- [78] R. J. Gettens e G. L. Stout. *Paintings materials*. Dover Publications, New York, 1966.
- [79] R. L. Feller. *Artists' pigments*. Cambridge University Press, Londra, 1986.
- [80] M. Mantler, M. Schreiner e F. Schweizer. *Industrial applications of X-ray diffraction*, capitolo Museum: art and archaeology, pagine 621–658. CRC Press, New York, 2000.
- [81] G. Glaeser e K. Polthier. *Immagini della matematica*. Springer-Verlag Italia e Raffaello Cortina Editore, Milano, 2013.
- [82] M. Schreiner. *Naturwissenschaften in der Kunst*, capitolo Die Pigmente in den Tape-ten im Schloss Schöbrunn [I pigmenti nelle carte da parati del castello di Schöbrunn], pagine 117–120. Boehlau Verlag, Vienna, 1995.
- [83] M.-C. Corbeil. Application of X-ray diffraction in conservation science and archaeometry. *Advances in X-Ray Analysis*, 47:18–29, 2004.
- [84] G. Artioli. Crystallographic texture analysis of archaeological metals: interpretation of manufacturing techniques. *Applied Physics A*, 89:899–908, 2007.

- [85] D. Creagh. *Physical techniques in the study of art, archaeology and cultural heritage*, volume 2, capitolo Synchrotron radiation and its use in art, archaeometry, and cultural heritage studies. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [86] L. Bertrand, M. Cotte, M. Stambanoni, M. Thoury, F. Marone e S. Schoeder. Developments and trends in synchrotron studies of ancient and historical materials. *Physics Reports*, 519:51–96, 2012.
- [87] A. Duran, L. K. Herrera, M. C. Jimenez de Haro, A. Justo e J. L. Perez-Rodriguez. Non-destructive analysis of cultural heritage artefacts from Andalusia, Spain, by X-ray diffraction with Göbel mirrors. *Talanta*, 76:183–188, 2008.
- [88] D. F. Rendle. X-ray diffraction in forensic science. *The Rigaku Journal*, 19:11–22, 2003.
- [89] D. F. Rendle. *Industrial applications of X-ray diffraction*, capitolo Forensic science: every contact leaves a trace, pagine 659–675. CRC Press, New York, 2000.
- [90] M. H. Liberman. *Industrial applications of X-ray diffraction*, capitolo U.S. custom laboratories, pagine 677–685. CRC Press, New York, 2000.
- [91] F. Stern e C. A. Beevers. Refinement of the structure of D-tartaric acid by X-ray and neutron diffraction. *Acta Crystallographica*, 3:341–346, 1950.
- [92] G. Attolini. *Introduzione alla crescita dei cristalli e strati epitassiali da fase vapore*. Aracne Editrice, Roma, 2013.
- [93] V. M. Goldschmidt. *Atlas der Krystallformen*. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, 1913-1923.
- [94] M. Moret e S. Rizzato. Crystallization behavior of coordination polymers. Surface micro-morphology and growth mechanisms of $[\text{Cu}(\text{bpp})_3\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by in situ atomic force microscopy. *Crystal Growth and Design*, 9:5035–5042, 2009.
- [95] H. E. Buckley. *Crystal Growth*. John Wiley, New York, 1951.
- [96] B. Kahr, J. K. Chow e M. L. Peterson. Organic hourglass inclusions: a review of past and recent work and a student experiment. *Journal of Chemical Education*, 71:584–586, 1994.
- [97] P. Groth. *Chemische Krystallographie*. Verlag von Wilhelm Engelmann, Lipsia, 1906-1919.
- [98] A. Mauri e M. Moret. Growth of potassium sulfate crystals in the presence of organic dyes: in situ characterization by atomic force microscopy. *Journal of Crystal Growth*, 208:599–614, 2000.
- [99] B. Kahr e R. W. Gurney. Dyeing crystals. *Chemical Reviews*, 101:893–951, 2001.

Indice analitico

- Abito cristallino, 7, 139, 181
Acceleratore di particelle, 78
Acetato di sodio, 158
Acido acetilsalicilico, 119
Acido nucleico, 111
Acido tartarico, 144
Acqua di cristallizzazione, 153
Adsorbimento, 166, 168, 179, 180
Aggregato policristallino, 163, 190
Agre, Peter, 112
Akagaenite, 128
 β -alanina, 148, 207, 226
Alchimia, 3, 10
Alexander, Leroy E., 78
Alfvén, Hannes, 78
Allume di potassio, 4, 5, 7, 139–141, 152, 153, 155, 161, 181, 193
Alta risoluzione, 22, 45, 93, 108
Ampiezza del Fattore di struttura, 51, 96, 98, 101, 103, 105, 107, 109
Ampiezza di un'onda, 40
Analisi
 qualitativa, 77, 121, 123, 130, 136
 quantitativa, 78, 121, 123, 126, 130
Analisi di Fourier, 47, 102
Anatasio, 123, 125
 struttura dello, 124
Anello di Debye, 73, 74, 76
Angolo di Bragg, 47
Angolo di cella, 30
Ångström, 30
Ångström, Anders J., 31
Anidrite, 126
Aragonite, 134
Archeometria, 126
Argilla, 3
Armstrong, Henry E., 71
Arrhenius, Svante A., 12
Arseniuro di gallio, 13
Aspirina, 119
 struttura della, 120
Asse di cella, 30
Asse di rotazione, 25, 151
 binario, 25, 26, 29, 144, 150, 151
 quaternario, 25, 150, 151
 ternario, 29, 148
Asse di rotoinversione, 25, 27
 binario, 27
 quaternario, 27
Asse di rototraslazione, 28
Asse elicoidale, 28
Assenze sistematiche, 67, 68
Atacamite, 129, 131
Azzurrite, 128, 129
Banca dati cristallografica, 71, 109, 110, 119, 133
Barkla, Charles G., 62
Barlow, William, 9
Bartholin, Caspar (Bartolino), 5, 8, 10
Bartholin, Rasmus, 7
Bassa risoluzione, 22, 45, 108
Bassanite, 126
Batteriorodopsina, 116
Bauer, Georg (Agricola), 5
Beni culturali, 126
Bentonite, 123
Bergman, Torbern O., 7, 138
Bernal, John D., 113–115
Bianco di piombo, 122, 128, 130
Bianco di zinco, 130
Bijvoet, Johannes M., 144
Biossido di silicio, 126, 129, 137
Biossido di titanio, 122–124, 167
Blenda, 66–68

- Blu di Prussia, 123
Bohr, Niels, 72
Borace, 199, 201
Borano, 111
Born, Max, 12
Boyle, Robert, 5, 10, 211
Bragg, William H., 63, 68, 69, 71, 75, 84, 85
Bragg, William L., 10, 13, 47, 54, 67–69, 71, 77, 84, 85, 152
Bravais, Auguste, 9, 12, 32, 64
Brevetto, 118, 119
Bricogne, Gérard, 100
Brookite, 123, 125
Bruegel, Peter il Giovane, 130
Buckley, Harold E., 182
Burbidge, Geoffrey R., 78
Burton, W. K., 173
- Cabrera, Nicolás, 173, 181
Caffè Lutz, 63, 65
Calcite, 7, 69, 129, 138, 142, 148, 149, 166
Cambridge Structural Database, 72, 110, 119
Camera di Debye-Scherrer, 72, 74, 75
Camera di Gandolfi, 131
Campo elettrico, 40
Carbonato di calcio, 30, 69, 129, 134, 149
Carbonato di calcio e magnesio, 69
Carbonato di potassio, 129
Carbonato di sodio, 129
Cella reciproca, 47
Cella unitaria, 23, 24, 29–32, 36, 74, 98, 102
Cemento, 126
Centro di inversione, 25–27, 100, 145
Centro fotoreattivo, 116
Ceramica, 3, 134, 135
Chinacridone, 125
 struttura del, 125
Chiralità, 145
Cinabro, 5
Cinetica chimica, 155
Cioccolato, 138, 162, 163
Classe di Laue, 33
Classe di simmetria puntuale cristallografica, 25
Clinker, 126
Clorato di sodio, 140, 145
Cloroidrato di cicloesilammina, 130
Cloruro di piombo, 123
Cloruro di potassio, 69, 72
 struttura del, 69
Cloruro di sodio, 3, 5, 9, 11, 66, 69, 71, 132, 141, 147–149, 151, 154, 156, 160, 178, 179, 181, 202
 struttura del, 69, 70
Cochran, William, 99
Codling, Keith, 79
Collimatore, 75, 88
Colombo, Cristoforo, 5
Colorante, 122, 182, 212, 214
Condizione di von Laue, 218
Configurazione assoluta, 144
Contatore di fotoni, 42
Coordinate atomiche, 13, 31, 106
Coppia di Bijvoet, 102
Corrosione, 150
Costanza degli angoli interfacciali, 8, 141
Crick, Francis, 111
Crioprotezione, 85, 88
Criostato, 87
Cristallizzazione frazionata, 3, 203
Cristallo, 22, 44, 111–113, 115, 116, 121, 126, 132, 133, 137
 atomico, 15
 bidimensionale, 23, 29, 161, 162, 170
 derivato, 101
 di Kossel, 171–173
 enantiomorfo, 144, 145, 199
 molecolare, 15
 nativo, 101
Cristallografia, 10
 a raggi X, 21, 37, 39, 54, 77, 109, 111–113, 131, 132, 141, 182
 di elettroni, 44
Cristalloterapia, 5
Cromato di piombo, 123
Crookes, William, 57
Crowfoot Hodgkin, Dorothy, 111, 113–115
Curie, Pierre, 12, 61
Curva di
 labilità, 156
 solubilità, 155–159, 161, 187, 194, 197, 199, 202, 204, 207, 208, 211, 215

- Dalton, 37
 Dana, James D., 132
 Danno da radiazione, 87, 89
 Davisson, Clinton J., 23
 de Broglie, Louis V. P. R., 23
 de Hevesy, George, 67
 Debye, Peter J. W., 72, 74–77, 111
 Decaborano, 99
 Deisenhofer, Johann, 112, 116
 Democrito, 3
 Densità elettronica, 49, 97, 98, 103, 105, 107, 109
 Descartes, René (Cartesio), 5
 Determinazione della struttura, 103
 Diamante, 69, 147
 Difetti
 puntuali, 182
 sostituzionali, 126
 strutturali, 161, 181
 superficiali, 172
 Diffrattometro, 85, 88, 90
 da polveri, 73, 74, 76, 77
 Diffrazione, 21, 44
 anomala, 101
 della luce, 54–57
 di elettroni, 23, 72
 di Laue, 96
 di raggi X, 3, 10, 13, 22, 54, 63, 64, 67, 100, 120, 121, 123, 125, 126, 131, 132, 134, 136, 144, 182
 da polveri, 72–74, 76–78, 117, 119–130, 132–136
 Diffusione, 17
 anomala, 101
 di raggi X, 17, 19, 21
 elastica, 41
 Diidrogenofosfato di ammonio, 14
 Diidrogenofosfato di potassio, 14, 143, 145, 156, 157, 179, 214
 Dislocazione a vite, 172, 173
 Dissoluzione, 150–152
 DL-alanina, 156
 Dolomite, 69
 Elder, Frank R., 78
 Elemento di simmetria, 9, 24, 25
 puntuale, 25, 26, 28
 spaziale, 28
 Elenco Mondiale dei Cristallografi, 84
 Elettra Sincrotrone Trieste, 82, 83
 Elettromagnetismo, 40
 Elettrone, 17, 19, 20, 23, 58, 61, 62, 72, 73, 78–80, 107
 Eliot, Thomas S., 64
 Ematite, 128, 167
 Emoglobina, 37, 101, 111, 112
 struttura della, 114
 Enantiomero, 144
 Energia termica, 19, 20
 Epitassia, 11, 166
 Equilibrio chimico dinamico, 154
 Esacloroplatinato di potassio, 74
 Età
 del bronzo, 2, 3
 del ferro, 2
 della pietra, 2
 European Synchrotron Radiation Facility, 82, 83
 Ewald, Peter P., 41, 63, 64
 Extraterrestre, 117
 Fabri, Honoré, 56
 Faccia di un cristallo, 138
 a tramoggia, 178
 Famiglia di piani reticolari, 35
 Farmaco, 117, 134
 Fase del Fattore di struttura, 51, 98, 99, 101–103, 105, 109
 Fase di un'onda, 40, 97
 Fattore di moto termico, 106, 109
 Fattore di struttura, 49, 96, 97, 99, 102, 221
 Fedorov, Evgraf S., 9, 33, 64
 Feldspato, 136
 Fermaraggi, 17, 18, 91
 Ferrari, Adolfo, 68
 Ferro, 75
 Figura di
 corrosione, 150, 210
 diffrazione, 22, 44, 55, 66, 73, 74, 91
 diffusione, 17, 19, 21, 41

- interferenza, 41
- Fillosilicato, 132, 133
- Fiocchi di neve, 6, 139
- Fluorite, 69, 180
- Fluoruro di calcio, 69, 180
 - struttura del, 70
- Fluoruro di litio, 72
- Forma di equilibrio di un cristallo, 161
- Formato MP3, 48
- Fosfato trisodico, 179
- Fotosintesi, 112, 116
- Fourier, J. B. Joseph, 47, 113
- Frangia di interferenza, 42
- Frank, Frederick C., 170, 172
- Frascati, laboratorio di, 80
- Frequenza della radiazione, 40
- Frevel, Ludo K., 77
- Friedrich, Walter, 13, 63, 65–67, 69, 71, 72, 90
- Fruttosio, 158
- Ftalocianina, 100, 125
- Fucsina acida, 182
- Funzione di Patterson, 97
- Fusione nucleare, 14
- Galena, 66
- Gas, 16, 19, 20
- Gaudin, Marc A. A., 11
- Geim, Andre K., 112
- Geminazione, 11
- Generatore ad anodo rotante, 88
- Germe cristallino, 184, 185, 187–189, 196, 202, 205, 209
- Germer, Lester H., 23
- Gesso, 126, 129–131, 148, 156, 164–166, 179
- Ghiaccio, 19, 30, 137, 138, 166
- Giallo di stagno-piombo, 128
- Giallo Napoli, 130
- Gibbs, Josiah W., 12, 161
- Glucosio, 158
- Goethite, 128, 131
- Goldschmidt, Victor M., 167
- Goniometro, 88
- Gradino di crescita, 168
- Grafene, 112
- Grafite, 77, 141, 147
- Grimaldi, Francesco M., 55, 56
- Gruppo di simmetria
 - di carta da parati, 29
 - planare, 29
 - spaziale, 9, 33, 121
- Gurewitsch, Anatole M., 79
- Gutenberg, Johannes, 5
- Haga, Hermann, 62, 63
- Hallwachs, Wilhelm L. F., 63
- Hanawalt, Joseph D., 77
- Harker, David, 99
- Hartman, Piet, 171
- Hauptman, Herbert A., 100, 112
- Haüy, René J., 7, 64, 138
- Heisenberg, Werner, 67
- Herlofson, Nicolai, 78
- Hertz, Heinrich R., 63
- Herweg, Julius, 62
- Hessel, Johann F. C., 9
- Hittorf, Wilhelm, 57
- Hooke, Robert, 7
- Hottinger, Johann H., 5, 10
- Huber, Robert, 112, 116
- Hughes, Edward W., 107
- Hull, Albert W., 72, 74–76
- Hunter, Graeme H., 71
- Huygens, Christiaan, 7, 10
- Idrogenoftalato di potassio, 209, 227
- Idrogenotartrato di potassio, 201
- Impacchettamento
 - cubico a corpo centrato, 67
 - cubico compatto, 6
 - cubico primitivo, 67
 - di sfere, 9
 - esagonale compatto, 6
- Impurezze, 158, 179, 205
- Indaco, 122
- Indice di rifrazione, 43
- Indici
 - del Fattore di struttura, 51
 - di Miller, 36, 51, 93–97, 99
- Indicizzazione, 93, 221

- Inorganic Crystal Structure Database, 72, 110
- Instabilità morfologica, 178
- Insulina, 114
- Integrazione, 94
- Intensità, 93
integrata, 95
- Inversione, 25–27
- Ioduro di argento, 166
- Ipoclorito di sodio, 129
- Isola bidimensionale, 168, 169
- Isomorfismo, 101
- Kappeler (Cappeller), Moritz A., 10, 142
- Karle, Isabella H., 100
- Karle, Jerome, 100, 112
- Kasper, John S., 99
- Kendrew, John C., 101, 111, 113
- Kepler, Johannes, 5
- Klug, Harold P., 78
- Knipping, Paul, 13, 65–67, 69, 71, 72, 90
- Kobilka, Brian K., 112
- Koch, P. P., 63
- Kossel, Walther L. J., 168
- Landini, Jacopo, 128
- Langmuir, Robert V., 79
- Lato di cella, 23, 30
- Lavoisier, Antoine L., 10
- Lefkowitz, Robert J., 112
- Lega metallica, 134
- Legame a idrogeno, 20, 148, 153, 158, 166
- Legge di
Bragg, 47, 54, 68, 69, 73, 219
Friedel, 102
- Lenard, Philipp, 59, 63
- Lenti, 42
- Lepidocrocite, 128, 131
- Leucippo, 3
- Levi, Giorgio R., 68
- Lipscomb, William N., 111
- Lipson, Henry, 71
- Liquido, 19, 20
- Lisozima, 169, 170
- Lowitz, Johann T., 11
- Luce visibile, 40
- Lunghezza d'onda, 40
- MacKinnon, Roderick, 112
- Macrogradino di crescita, 177
- Macromolecola, 102, 107
- Madden, Robert P., 79
- Magnetite, 128
- Malachite, 128
- Mappa di
densità differenza, 105, 109
densità elettronica, 100–103, 106, 109, 110
Patterson, 98, 102
- Marte, 136
- Massima verosimiglianza, 107
- Massimo di diffrazione, 22, 88, 96
- Materiale refrattario, 135
- Mauveina, 122
- Maxwell, James C., 40
- Meccanismi di crescita cristallina, 7, 155
a spirale, 173
vegetativi, 10, 161
- Media sugli equivalenti per simmetria, 96
- Metallo, 135
- Metodi diretti, 99, 100, 112
- Metodo scientifico, 3
- Mica, 141, 146
- Micelle, 116
- Michel, Hartmut, 112, 116
- Microdiffrattometro, 131
- Microelettronica, 13
- Microgravità, 139
- Microonde, 40
- Microscopia
a effetto tunnel, 170
a forza atomica, 170
a raggi X, 39, 43
ottica, 42
ottica confocale, 170
- Miele, 158
- Miers, Henry A., 12
- Miller, William H., 36
- Millikan, Robert, 58
- Mills, Frederick E., 80
- Minerale, 30, 131, 132, 134–136, 141

- Minimi quadrati, 107
Mioglobina, 101, 111, 113
Mitscherlich, Eilhard, 11
Mohs, Friedrich, 8
Molecola
 chirale, 26, 145, 201, 208
 otticamente attiva, 143
Monocromatore, 76, 88
Montmorillonite
 struttura della, 133
Morfologia dei cristalli, 6, 137–141, 144, 151,
 170–172, 181, 182, 184, 186, 187, 190,
 191, 196, 198, 200, 202, 208, 210, 213

Natta, Giulio, 68
Nebulosa del Granchio, 78
Newton, Isaac, 9, 56
Nickel, Ernest H., 132
Niggli, Paul, 10, 12
Nitrato di potassio, 5
Nitrato di sodio, 148, 149, 166, 178, 179
Novoselov, Konstantin, 112
Nucleazione, 11, 157–159, 162, 164–166, 170,
 172, 184, 186, 199, 203, 209
 bidimensionale, 168–170, 172, 179
 eterogenea, 166
 frequenza di, 165, 166
 omogenea, 162
Nucleo critico, 164
 bidimensionale, 181

Occupanza atomica, 106
Olivina, 136
Onda, 49
 radio, 40
 sonora, 49
Operazione di simmetria, 24–26
Optoelettronica, 13
Ordine traslazionale, 21, 23
Orientazione preferenziale, 121, 126, 130
Ossalato di calcio biidrato, 131
Ossido di alluminio, 126, 182
Ossido di ferro(III), 126
Ossido di magnesio, 126
Ostwald, Friedrich W., 12, 156, 163

Ottone, 134

Parametri di cella, 30, 31
Parrish, William, 77
Pasteur, Louis, 143, 144
Patrimonio artistico, 126
Patterson, Arthur L., 97
Penicillina, 111, 114, 115
 struttura della, 115
Penrose, Roger, 26
Pepsina, 114
Perdok, W. G., 171
Perkin, William H., 122
Perrin, Jean, 58
Perutz, Max F., 101, 111–113
Peyronel, Giorgio, 68
Piano
 di riflessione, 25, 26, 29, 145, 150, 151
 con scorrimento, 28
 di sfaldatura, 146
 reticolare, 34
Pigmento, 122–124, 134
Pirite, 69, 138
Pirosseno, 136
Planck, Max, 63
Plasma, 15
Plastica, 134, 135
Plinio il Vecchio, 3
Plucker, Julius, 57
Pohl, Robert W., 63
Poliedro, 138
Polimetilmetacrilato, 7
Polimorfismo, 11, 117, 118, 120, 124, 125
Polimorfo, 87, 117–119, 124, 125, 129, 131,
 134, 149, 167, 169
Pollock, Herbert C., 79
Polveri cristalline, 22, 66, 72, 113, 116, 120,
 121, 123, 126
Porpora di anilina, 122
Porta-campione, 85, 90
Posizione di kink, 168
Potassa, 129
Powder Diffraction File, 77
Precipitazione, 166
Premio Nobel, 23, 61, 67, 69, 71, 100, 111,
 113, 115, 116

- Principio attivo, 30, 117, 119–122
Principio di
 atomicità, 100
 massima entropia, 100
 positività, 100
Problema della fase, 44, 53, 99, 112
Protein Data Bank, 72, 110
Proteina
 di membrana, 115, 116
 G, 112
 globulare, 113
- Quarzo, 7, 10, 137, 142, 145, 166
Quasicristalli, 112
- Radiazione di sincrotrone, 41, 78
Raffinamento della struttura, 106
Raffinosio, 181
Raggi
 catodici, 58
 infrarossi, 40
 X, 40, 59, 62, 63
 natura dei, 62, 63
Ramakrishnan, Venkatraman, 112
Ranitidina, 119
Reinke, Helmut, 117
Reticolo
 a corpo centrato, 32
 centrato, 32
 cristallino, 23, 31, 32
 primitivo, 32
 reciproco, 47, 218
 romboedrico centrato, 32
 tridimensionale, 64, 66, 67
Ribosoma, 37, 112
Riflessione, 25, 28, 47
Riflesso, 22, 47
 intero, 96
 parziale, 96
Riggs, Austin, 113
Rinn, Harold W., 77
Risoluzione spontanea, 144
Ritonavir, 118
Rivelatore, 88
Robertson, John M., 100, 113
Roccia, 131, 136
Röntgen, Wilhelm C., 58, 60, 63
Röntgenio, 62
Rosso di robbia, 128
Rosso vermiglio, 128
Rotazione, 25, 27, 28
Rotoinversione, 25, 27
Rototraslazione, 28
Rover Curiosity, 136
Rowe, Ed, 80
Rubino, 11, 13, 182
Rutilo, 123, 125, 167
 struttura del, 124
- Saccarosio, 145, 158, 178, 181, 205, 222, 225
Sale da cucina, 2, 3, 5, 7, 30, 37, 38, 66, 139,
 151, 160, 179
Sale di Rochelle, 141, 143, 201, 224
Saline, 3, 160
Salnitro, 5, 7
Santa Ildegarda da Bingen, 10, 137
Sayre, David, 99
Scalatura delle immagini, 95, 96
Scheel, Hans J., 1
Scherrer, Paul, 72, 74–77
Schönflies, Arthur M., 9, 33, 64
Scienze strutturali, 39
Sedimento, 131
Sfaldatura, 7, 138, 146–150
Sfera di Ewald, 47, 219
Shechtman, Daniel, 112
Shklovsky, Iosif S., 78
Silicati di magnesio e alluminio, 125
Silice, 129
Simmetria, 2
 macroscopica, 33
 microscopica, 33
 rotazionale, 33
 traslazionale, 24, 28
Sincrotrone, 78, 79, 85, 88, 90, 91, 131
Singenite, 129
Sintesi di Fourier, 48, 102, 113
Sistema cristallino, 33, 88, 92, 93
 cubico, 33, 138, 148
 esagonale, 33
 monoclino, 33

- ortorombico, 33
- tetragonale, 33, 151, 169
- triclino, 33, 196
- trigonale, 33
- Sistema racemo, 144
- Soda, 129
- Sohncke, Leonhard, 64
- Solfato di bario, 180
- Solfato di calcio biidrato, 126, 156
- Solfato di magnesio eptaidrato, 199
- Solfato di nichel eptaidrato, 153
- Solfato di nichel esaidrato, 150, 151, 153
- Solfato di potassio, 176, 182, 211
- Solfato di potassio e alluminio dodecaidrato, 5
- Solfato di rame pentaidrato, 3, 66, 178, 192, 196, 222, 223
- Solfuro di arsenico, 136
- Solfuro di ferro, 69
- Solfuro di mercurio, 5
- Solfuro di piombo, 66
- Solfuro di zinco, 66
 - struttura del, 70
- Solidi platonici, 3
- Solido, 20, 21
 - amorfo, 21
 - cristallino, 19, 21
 - policristallino, 2
- Solubilità, 154
- Soluto, 151
- Soluzione, 151
 - satura, 154
 - solida, 182
 - soprasatura, 142, 154–156, 158, 159, 165, 184–186, 188–190, 196, 199, 202, 204, 207, 215
 - sottosatura, 142, 154, 156, 189
- Solvatazione, 118, 152
- Solvatomorfismo, 118
- Solvatomorfo, 118
- Solvente, 151
- Somma delle intensità parziali, 96
- Sommerfeld, Arnold J. W., 54, 63, 65, 67
- Soprasaturazione, 11, 150, 154, 160, 163, 165, 168, 170, 173, 178, 179, 182, 184, 185, 188, 189, 193, 195, 196, 199, 203, 208
- Sorgente di raggi X, 17, 60, 65, 75, 87, 88, 90
- Sostituzione
 - isomorfa, 100, 113
 - molecolare, 102, 103
- Sottosaturazione, 150
- Spazio reciproco, 216
- Specchio di Göbel, 122, 131
- Spettrometro a raggi X, 69
- Spigolo di un cristallo, 138
- Spirale di crescita, 173–176
- Stabilità morfologica, 11
- Stato fisico della materia, 15
- Steitz, Thomas A., 112
- Stensen, Niels (Stenone), 5, 7, 8, 10
- Sterolo, 114
- Stoney, Johnstone, 58
- Storage ring, 80, 81
- Stranski, Ivan N., 168
- Strunz, Karl H., 132
- Sun, E., 118
- Supporto per cristallo, 85
- Tartrato di sodio e ammonio, 143
- Tartrato di sodio e potassio tetraidrato, 141, 201, 224
- Tartrato di sodio e rubidio, 144
- Tassellazione del piano, 26
- Tensione interfacciale, 161, 165
- Teoria
 - BCF, 173
 - PBC, 171, 172
- Terreno, 131, 132, 134, 136
- Tessuto, 135
- Testina goniometrica, 87–90
- Thomson, George P., 23
- Thomson, Joseph J., 58
- Topologia molecolare, 103
- Tormalina, 180
- Touschek, Bruno, 80
- Transistor, 13
- Triossido di molibdeno, 77
- Tube
 - a raggi X, 60–62, 65, 69, 72, 76, 88

catodico, 58
di Hittorf-Crookes, 58, 59

Unità asimmetrica, 32, 103, 113
Urea, 181, 205

van't Hoff, Jacobus H., 12
Vermilyea, David A., 181
Verneuil, Auguste V. L., 11
Vernice, 122, 123, 134
Vertice di un cristallo, 138
Vetrioli, 7
Vetriolo azzurro, 3
Vettore
 interatomico, 98
 reticolare, 24
Virus, 37
Vitamina B12, 115
Volmer, Max, 168
von Groth, Paul H. R., 77
von Hofmann, August W., 122
von Laue, Max, 3, 10, 13, 63–69, 71, 84, 85

Walker, John E., 112
Walter, Bernhard, 63
Warburg, Emil, 60
Watson, James D., 111
Weddellite, 131
Werner, Alfred, 74
Wien, Wilhelm, 63–65, 67
Wilkins, Maurice, 111
Wind, Cornelis H., 63
Wollaston, William H., 8, 9
Wulff, George Y. V., 12, 162

Yonath, Ada E., 112
Young, Thomas, 56

Zachariasen, Fredrik W. H., 99
Zaffiro, 11
Zucchero da tavola, 2, 30, 205



www.cristallografia.org
Associazione Italiana di Cristallografia
via Ferrata, 1
27100 - Pavia

SCARICA UNA COPIA DIGITALE
Questo testo è disponibile
gratuitamente in formato digitale presso
www.cristallografia.org/libro.asp

