

# LA CRESCITA DEI CRISTALLI

UN PONTE TRA PASSATO, PRESENTE E FUTURO

di Dino Aquilano\*

*Tra la bellezza delle strutture macroscopiche e la varietà inimmaginabile delle strutture microscopiche il ricercatore inserisce il proprio lavoro paziente di comprensione e di «riproduzione», gravido di conseguenze anche sul piano applicativo. Un argomento che spesso nella scuola è trascurato, rivela, nell'appassionato racconto dell'autore, una ricchezza di significati tutta da scoprire. Perché delinea il percorso dalla semplice osservazione dei cristalli alla spiegazione di un fenomeno complesso come la loro crescita, compiuto da tanti illustri studiosi e ne fa intravedere le innumerevoli potenzialità per il futuro.*

**C**i siamo abituati, fin da piccoli, ad associare alla parola «scoperta» un concetto di evento che spesso rasenta il miracolo. È come se, d'improvviso, un mistero venisse svelato e la vita non potesse essere più come prima, tanto per lo scopritore quanto per chi ne ha potuto godere i benefici. Così è stato per le grandi scoperte scientifiche: Pasteur, i Curie, Marconi, Fleming e altri ancora, per i quali la storia ha collegato un nome di persona a un'immagine di cambiamento che ha mutato i ritmi o le modalità dell'esistenza per l'umanità intera.

Ma la storia del pensiero scientifico e tecnologico non è solo caratterizzata da simili eventi: esistono rivoluzioni silenziose avvenute nell'arco di tempi lunghi e che sono rimaste quasi inavvertite per tutti coloro che non fanno parte in senso stretto degli addetti ai lavori.

La «crescita dei cristalli» costituisce uno di questi eventi, sviluppatosi nell'arco di circa cinquant'anni: esso pone le sue radici all'inizio del secolo appena terminato e acquisisce un'importanza, in continua espansione, a partire dall'immediato dopoguerra.

## Un po' di preistoria sulla conoscenza dello stato cristallino

Nicolaus Steno (1638-1687) scopre che l'angolo diedro tra facce omologhe di diversi cristalli di quarzo non varia da un cristallo all'altro e J.B. Louis Romé de l'Isle (1736-1790) generalizza tale proprietà a

\*Professore Associato di Mineralogia presso il Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche dell'Università degli Studi di Torino.

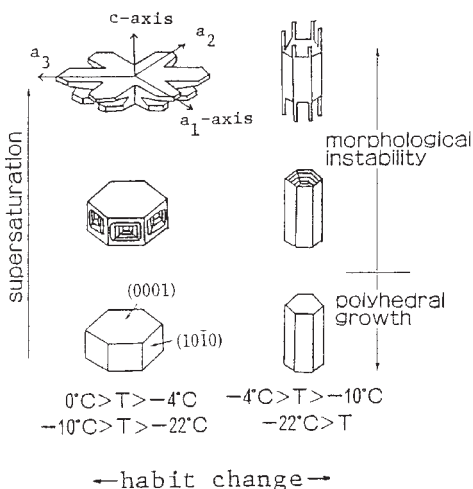
Insegna Cristallografia e Chimica-Fisica per il Corso di Laurea in Scienze Geologiche presso la Facoltà di Scienze MFN.

tutti i cristalli fino ad allora osservati. Nasce così la «legge della costanza dell'angolo diedro»: una legge di osservazione diventa la pietra angolare per lo studio dei cristalli.

Erasmus Bartholin (1625-1698) scopre che un raggio di luce, entrando in un cristallo di calcite, ne esce sdoppiato. Tale proprietà (birifrazione) pone le basi per l'identificazione di un principio che caratterizza esclusivamente lo stato cristallino della materia: i cristalli sono corpi anisotropi in quanto in essi le proprietà fisiche variano a seconda della direzione considerata (non è così per i liquidi e i gas, stati isotropi della materia, le cui proprietà non dipendono dalla direzione).

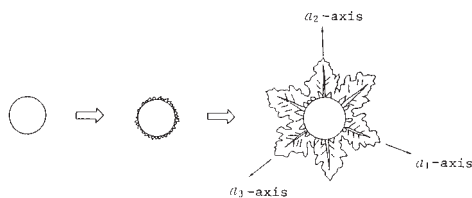
René Just Haüy (1743-1822), osservando che tutti i cristalli di calcite, indipendentemente dalla loro forma e dalla loro dimensione, si sfaldano sempre allo stesso modo dando origine a individui di forma romboedrica, formula la prima ipotesi sulla struttura tridimensionale continua dei cristalli e ricava la «legge della razionalità degli indici» che porta il suo nome.

Sempre durante questa fase pionieristica un'altra domanda affascina i ricercatori dell'epoca: per quale ragione le facce di un cristallo hanno diversa estensione? Nomi illustri come N. Steno, J. Kepler, R. Descartes, R. Hooke, D. Guglielmini, C. Huyghens, R.J. Haüy, T. Bergman, J.B. Louis Romé de l'Isle sono sorpresi dalla varietà di forme esterne dei cristalli di neve, di allume, di quarzo, del diamante, della pirite e della calcite e di molti altri minerali.



Sopra: variazione della morfologia dei cristalli di neve con le condizioni di crescita

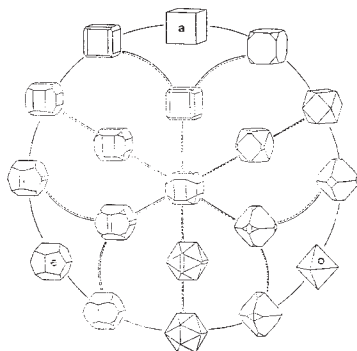
A destra: sviluppo di un dendrite da un cristallo di ghiaccio a forma di disco che cresce in acqua debolmente sottoraffreddata



La risposta del tempo è molto logica: le facce di un cristallo hanno diversa estensione in quanto sono cresciute con diversa velocità.

La velocità di crescita delle facce cristalline costituisce un'altra manifestazione dell'anisotropia dello stato cristallino; questo concetto fu chiaro per tutti, ma restava senza risposta un'altra domanda dalle evidenti implicazioni genetiche: mediante quali meccanismi crescono i cristalli (e quindi le loro facce)?

Nei cristalli poliedrali di pirite la combinazione delle facce  $a$  (100),  $o$  (111) ed  $e$  (210) genera una serie di morfologie comunemente osservate in natura



Steno asseriva che la crescita dei cristalli minerali avveniva, in contrasto con quella delle piante e degli animali, per aggiunta di particelle provenienti da un non ben precisato fluido esterno. L'intuizione era geniale, ma l'approfondimento della risposta, per non parlare della sua espressione in termini quantitativi, giunse soltanto circa duecentocinquanta anni più tardi.

In questo lungo intervallo di tempo si sviluppano studi sui cristalli secondo due linee di tendenza. Una, sperimentale, che individua, tra l'altro, gli effetti causati da impurezze presenti nella soluzione madre, sull'abito di cristalli come NaCl, l'allume e altri sali ottenuti in laboratorio (J.B. Louis Romé de l'Isle fin dal 1783, N. Leblanc nel 1802, fino a F. Gaubert, nel 1911) e che tende generalmente a indagare sull'interazione tra il cristallo e il mezzo di crescita in cui esso si trova. L'altra, di tipo squisitamente teorico, che cerca di trovare un collegamento tra i dati della morfologia dei cristalli e i tipi delle loro strutture interne: J.F.C. Hessel (1830) dimostra che sono possibili soltanto 32 combinazioni degli elementi di simmetria dei cristalli; A. Bravais (1848) formula la teoria reticolare dei cristalli e dimostra l'esistenza di 14 tipi di reticoli tridimensionali e infine L. Sohncke, E.F. Fedorov, A. Schoenflies e W. Barlow, nel periodo tra il 1879 e il 1894, giungono progressivamente all'identificazione di 230 gruppi spaziali. Tutto questo patrimonio teorico venne ottenuto per via deduttiva, a partire dall'osservazione della morfologia cristallina e delle sue simmetrie e dall'ipotesi che la struttura interna dei cristalli fosse rappresentabile mediante la compenetrazione di reticoli periodici in tre dimensioni.

## Dalla preistoria alla storia

W.C. Röntgen scopre in laboratorio, nel 1895, l'esistenza di una radiazione di natura incognita (di qui la denominazione raggi X). Di essa non si conosce se sia corpuscolare o ondulatoria; nell'arco di pochi anni il problema viene risolto genialmente da Max von Laue che nel 1912 pubblica la sua ipotesi che illumina contemporaneamente due aspetti molto diversi della realtà osservabile: se i raggi X sono onde elettromagnetiche molto corte, essi possono essere diffratti da reticoli a passo molto corto; infatti, il meccanismo di interferenza onda-ostacolo si realizza se la lunghezza dell'onda e la dimensione dell'ostacolo sono tra loro confrontabili.

L'esperimento di verifica dell'ipotesi di Laue fu condotto da W. Friedrich e P. Knipping su cristalli di solfato di rame pentaidrato: la diffrazione avvenne e furono dimostrate, con un solo esperimento, tanto la natura ondulatoria dei raggi X quanto la natura reticolare dei cristalli.

Questa grande scoperta è una delle pietre miliari della storia della scienza: grazie a essa le sostanze cristalline, tanto naturali che ottenute in laboratorio, hanno potuto essere conosciute nella loro struttu-



Jean Baptiste Louis Romé de l'Isle



René Just Haüy

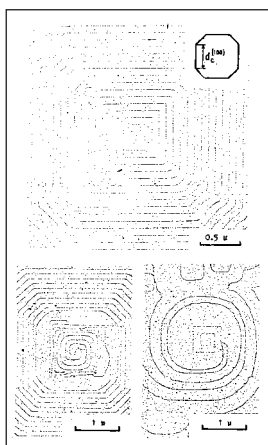
ra, permettendo uno sviluppo estremamente rapido di molte discipline e dando un impulso gigantesco alla tecnologia.

La conoscenza della struttura interna dei cristalli costituì inoltre la premessa irrinunciabile affinché potessero essere formulati i primi modelli atomistici della crescita cristallina.

## Come crescono i cristalli

Immaginiamo di osservare un cristallo immerso nella sua soluzione madre e supponiamo che tale soluzione sia satura rispetto al cristallo stesso. Ciò significa che il cristallo non potrà crescere né diminuire di volume, poiché esso è in equilibrio rispetto alla soluzione.

Se osservassimo le superfici del cristallo con una lente o con un normale microscopio ottico, le vedremmo piane, brillanti, oseremmo dire perfette. Con questi soli mezzi diremmo anche che sulle superfici del cristallo nulla si muove: non siamo forse in equilibrio? Ma se disponessimo invece di un microscopio elettronico a scansione (SEM) o di un microscopio a forza atomica (AFM), saremmo sorpresi nel vedere che le superfici, brillanti all'occhio nudo, sono rugose o popolate di gradini di altezza nanometrica (figure in questa pagina).



Sopra: morfologia di crescita delle facce di un cristallo cubico di NaCl

Le spirali di crescita di forma quadrata sono costituite da gradini alti 5.6 Å (altezza di una cella elementare).

Quando le forme della spirale sono arrotondate lo spessore del gradino è esattamente la metà (mezza cella elementare). In basso a destra due gradini arrotondati di 2.8 Å confluiscono in un unico gradino di 5.6 Å.



A sinistra: la superficie basale di una mica, sottoposta ad attacco chimico, inizia a sciogliersi. La modalità della dissoluzione inizia dall'emergenza delle dislocazioni a vite le quali generano la spirale triangolare. La sua simmetria riflette la simmetria totale della faccia.

A destra: spirale di crescita di una paraffina normale a catena lunga ( $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ ).

I gradini sono molto alti (qualche centinaio di Ångström) e ai bordi di essi incominciano a formarsi piccoli nuclei bidimensionali. Tra gradino e gradino, la presenza di ombre parallele denuncia l'esistenza di gradini monomolecolari. (microscopio ottico a luce riflessa, 250x).



Infine, se esistesse una telecamera capace di cogliere due eventi separati da un intervallo di circa  $10^{-10}$  secondi potremmo vedere come si realizza l'equilibrio tra il cristallo e il mezzo che lo circonda: vedremmo un flusso di miliardi di molecole (atomi o ioni) che vanno verso il cristallo (flusso di entrata), soggiornano su di esso per un intervallo di tempo dell'ordine di grandezza di  $10^{-10}$  secondi e nello stesso interval-

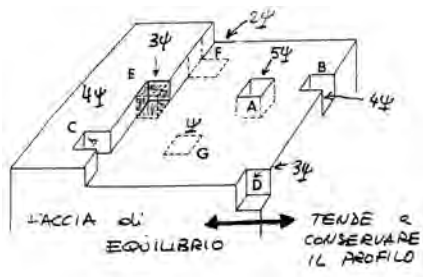
lo un flusso di uguale intensità ma di verso opposto si stacca dal cristallo e ritorna verso la fase madre. Quindi il cristallo non cresce né diminuisce di volume: questo è l'equilibrio.

Se invece il flusso in arrivo supera quello in partenza (questo succede quando il mezzo è sovrassaturo) allora il cristallo potrà aumentare di volume: si parla di crescita. Se il flusso in arrivo è inferiore a quello in partenza (questo succede quando il mezzo è sottosaturo) il cristallo si scioglierà: si parla allora di dissoluzione (evaporazione, fusione).

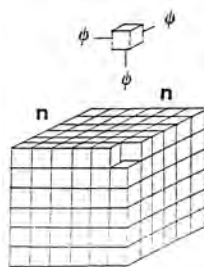
Ora che abbiamo definito le condizioni in cui un cristallo può essere in equilibrio, crescere o sciogliersi rispetto alla fase in cui è immerso, possiamo ricordare come si è giunti a immaginare il primo meccanismo di crescita nella storia della scienza.

Durante gli anni Venti si riteneva che i cristalli fossero perfetti e che quindi le superfici delle facce piane fossero lisce a livello atomico.

Supponendo che il cristallo fosse circondato da un mezzo sovrassaturo si immaginava che gli atomi giungessero sulla superficie di una faccia piana, ma non ci si spiegava come essi potessero fissarsi stabilmente ad essa poiché il legame ( $\Psi$ ) che ognuno di essi stabiliva con la faccia, entrando in contatto con essa, era meno forte dell'energia media di legame che un atomo possiede quando appartiene stabilmente al cristallo ( $3\Psi$ ), come indicato nella figura sottostante.



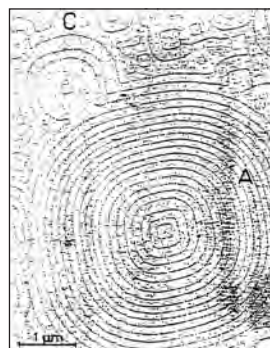
Siti su di una faccia (100) di un cristallo di Kossel



Rappresentazione di un cristallo secondo il modello di Kossel

Questa difficoltà venne superata da M. Volmer (1927) il quale propose un meccanismo semplice sintetizzato nei tre punti seguenti.

1. Gli atomi che giungono su una faccia di cristallo da un ambiente sovrassaturo possono camminare (diffondere) sulla superficie stessa, dotati di un moto browniano; durante tale cammino possono incontrarsi e stabilire tra loro dei legami, formando dei piccoli nuclei bidimensionali di differenti dimensioni (figura a lato).
2. I nuclei non si formano spontaneamente, nel senso che è necessaria una soglia critica di sovrassaturazione (e quindi di allontanamento dall'equilibrio) affinché essi possano diventare stabili e quindi crescere occupando l'intera faccia.
3. Tanto più alta è la sovrassaturazione quanti più nuclei si formeranno e tanto più piccola sarà la loro dimensione, mentre tanto più bassa è la sovrassaturazione quanti meno nuclei si formeranno e tanto più grande è la loro dimensione.



Nucleazione bidimensionale ripetuta (A) e casuale (C) su un cristallo di NaCl ( $T = 313 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Il processo ipotetico descritto da Volmer, chiamato modello di nucleazione bidimensionale, porta con sé le seguenti caratteristiche.

La nucleazione bidimensionale (2D) non è un processo spontaneo e richiede quindi un'energia di attivazione tanto più alta quanto più si è vicini all'equilibrio; la velocità di crescita della faccia è praticamente nulla fin quando tale energia di attivazione non viene superata grazie alla sovrassaturazione del mezzo e, una volta superata tale soglia, la velocità di crescita della faccia sarà catastrofica. Il meccanismo di Volmer, che spiega elegantemente la crescita cristallina per alti valori della sovrassaturazione, non era in grado di rendere conto di un fatto osservabile tanto nella pratica quotidiana di laboratorio, quanto nei processi di cristallizzazione naturale, e cioè che i cristalli crescono in qualsiasi condizione di sovrassaturazione, per bassa che essa sia. La teoria di Volmer non era sbagliata, ma non era sempre applicabile e quindi non era esaustiva rispetto all'esperienza.

Come vedremo tra poco, soltanto venticinque anni più tardi questa lacuna venne colmata, ma per ottenere ciò si dovette abbandonare l'idea di perfezione associata alle superfici dei cristalli.

## La crescita promossa dall'imperfezione

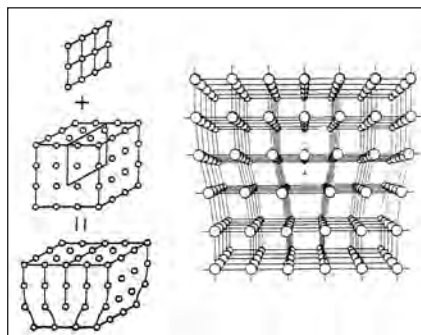
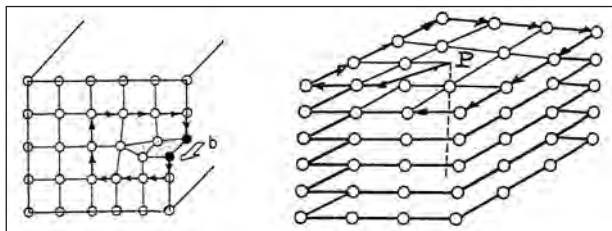
Si dovette attendere fino al 1949 per risolvere il problema superando uno scoglio di natura concettuale: la concezione del cristallo come ente perfetto. Una simile idealizzazione dello stato cristallino, tanto nella struttura di volume che di superficie, non era in grado di spiegare il dato semplice dell'osservazione. Eppure era già noto, in particolare ai metallurgisti, che i cristalli erano pieni di difetti: (a) atomi di impurezze estranee al cristallo in crescita potevano prendere il posto di atomi «giusti» a condizione che alcune regole di vicinanza fossero rispettate; (b) interi semipiani reticolari potevano trovarsi a eccedere o a mancare nella struttura del cristallo durante la sua crescita. In altre parole, erano già conosciuti i difetti puntiformi (a) e i difetti lineari (b). Questi ultimi chiamati abitualmente dislocazioni si distinguevano in due grandi categorie, a seconda del tipo di deformazione da essi generata nella struttura cristallina: le dislocazioni «a vite» e le dislocazioni «a spigolo».

Sotto a sinistra:

uno sforzo di taglio applicato a un cristallo ideale introduce un difetto che modifica localmente la struttura dando origine a un'elica infinita chiamata dislocazione «a vite».

Sotto a destra:

l'inserimento (o la mancanza) di un semipiano reticolare comporta la nascita di un difetto chiamato dislocazione «a spigolo».



Semplificando il dato storico, potremmo dire che chi si occupava di problemi di crescita considerava i difetti come scissi dalla crescita stessa e chi si occupava di difetti come proprietà fisiche dei cristalli non era interessato ai problemi della crescita.

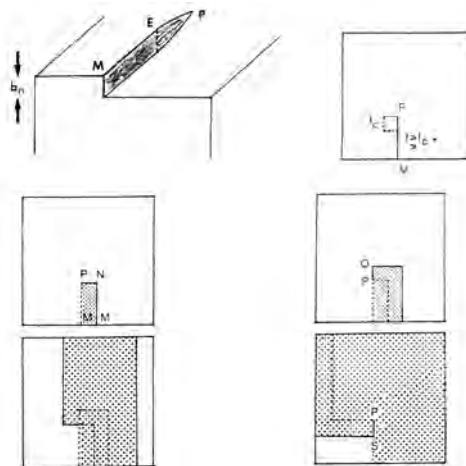
Il superamento di queste due visioni di settore avvenne grazie all'originalità di Sir Charles Frank che immaginò che cosa poteva succedere a un cristallo attraversato anche da una sola dislocazione a vite e immerso in un ambiente appena sovrassaturo.

Nel modello di Frank, come illustra la figura a lato, gli atomi in eccesso nella fase madre andavano ad ammassarsi sullo spigolo esposto provocando il suo avanzamento (parallelamente a se stesso); l'avanzata del gradino generava un nuovo gradino che, a sua volta, poteva accogliere nuovi atomi in arrivo, ripetendo quanto era accaduto al primo gradino (che, nel frattempo, continuava ad avanzare). È facile capire che un simile meccanismo è capace di automantenersi fin quando esiste una sovrassaturazione anche minima nel sistema: affinché esso si possa auto-perpetuare non è necessario superare le barriere di attivazione che erano necessarie per il modello precedente della nucleazione bidimensionale.

Durante il suo avanzamento il gradino «disegna» una spirale (si vedano anche le figure a pagina 82): per ogni giro completo della spirale la faccia cresce dello spessore equivalente allo spessore del gradino. Lo stesso meccanismo regola i processi di dissoluzione.

Così Frank spiegò l'esistenza di un meccanismo di crescita delle facce piane dei cristalli, meccanismo a costo praticamente nullo, il cui realizzarsi dipende unicamente dalla presenza nel cristallo di un difetto reticolare di tipo lineare.

Nel 1951, insieme a W. Burton e C. Cabrera, Frank pubblicò il lavoro che, per originalità e ampiezza, costituisce il fondamento della comprensione della crescita cristallina. Unendo questi risultati a quelli ottenuti in precedenza da Volmer sulla nucleazione 2D, si poteva fare una prima sintesi: la velocità di crescita di una faccia piana di un cristallo dipende da meccanismi elementari (crescita per spirale e per nucleazione bidimensionale) che possono operare indipendentemente l'uno dall'altro o in cooperazione, tanto che il cristallo cresca da una fase vapore, da una soluzione o da un fuso; il motore della crescita è la sovrassaturazione del mezzo ambiente (la sua distanza dall'equilibrio); la temperatura a cui avviene il processo è un altro fattore importante (un aumento della temperatura di cristallizzazione comporta un aumento della velocità di crescita, o, in altri termini, della velocità della reazione); la presenza, o meno, di impurezze nel mezzo di crescita influenza in modo diverso la velocità di avanzamento delle diverse



Meccanismo di crescita a spirale

facce di un cristallo, determinando quindi dei cambiamenti nella sua morfologia finale.

Tutto ciò che seguì a questi lavori, sul piano teorico, contribuì ad affinare la conoscenza dei meccanismi di crescita, ma da allora nulla di nuovo è stato scritto sul piano metodologico.

In compenso, la massa di applicazioni di queste scoperte crebbe in modo esponenziale in tutti i campi dove poteva essere di qualche interesse esercitare un controllo sulla crescita cristallina.

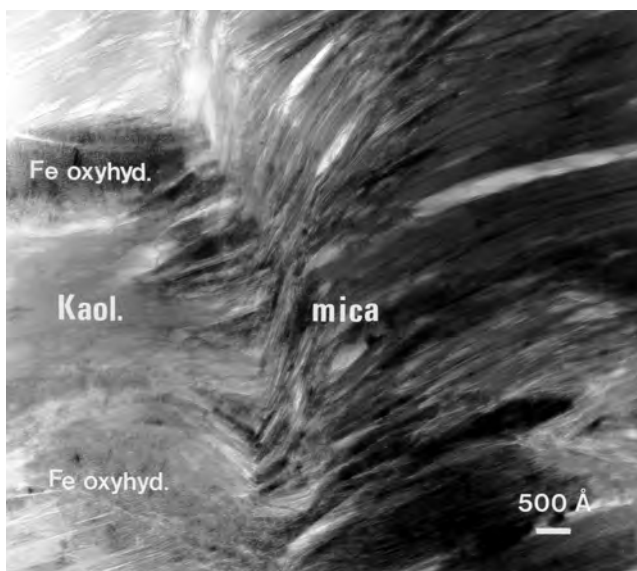
La «valorizzazione» dell'imperfezione nell'aggregazione delle unità di crescita aveva risolto un enigma e aperto la strada: all'interpretazione di molti avvenimenti del passato (il ponte con le origini); alla lettura dei dati di laboratorio del presente e al loro utilizzo per l'assolvimento dei bisogni (veri o presunti) dell'uomo d'oggi; alla proiezione verso il futuro di ricerche in settori che vent'anni or sono non erano nemmeno ipotizzabili.

## Il ponte con le origini

Le discipline che oggi si raccolgono sotto l'ampio nome di Scienze della Terra hanno come riferimento centrale lo sguardo «verso ciò che è accaduto». Le domande che vengono poste sono inerenti al metodo scientifico: come, dove e quando è accaduto il fenomeno di cui oggi si osservano le testimonianze residue? A queste si aggiunge un'ulteriore domanda che, nel caso delle scienze della Terra, assume un significato di rilevante importanza: sulla base di quanto osservato per il passato quali leggi si possono stabilire per prevedere con un certo grado di approssimazione eventi futuri?

Suolo osservato con microscopio elettronico a trasmissione (ingrandimento medio). La piega nella mica testimonia la deformazione subita dalla roccia madre durante il metamorfismo.

Fe oxyhyd. = ossidi/idrossidi di ferro; Kaol. = caolinite.



La ricostruzione degli eventi trascorsi è quindi essenziale. Ecco allora che nell'ambito delle scienze della Terra la conoscenza di come i cristalli «nascono, crescono, muoiono» diventa un codice di lettura delle impronte del passato. Basti pensare che, se si eccettua il nucleo centrale e il mantello inferiore, il volume della Terra può essere descritto in termini di cristalli di diversa specie in continua evoluzione: dai meccanismi di erosione dei cristalli che costituiscono le rocce continentali e dalla loro velocità dipendono (per un dato clima) la formazione dei suoli. Ma da essi dipende anche la velocità con cui il materiale eroso e disciolto e trasportato dalle acque continentali va a



costituire il sedimento marino che, subita la diagenesi e la subduzione, rientra a fare parte del successivo ciclo.

Chi avrebbe mai pensato, fino a pochi anni fa, che i meccanismi della crescita e della dissoluzione cristallina fossero un fattore determinante nel dettare i tempi e i modi con i quali le montagne spariscono e si riformano? E che i difetti dei cristalli, queste deviazioni dalla perfezione invisibili all'occhio umano, accelerano enormemente tutti i processi di trasformazione (crescita e dissoluzione) con ripercussioni che si manifestano a scala planetaria?

Per esempio, i meccanismi della nucleazione cristallina hanno determinato la struttura di una roccia ignea.

Se essa si è formata da un magma che si è raffreddato in un breve intervallo di tempo (grande sovraraffreddamento o sovrassaturazione) i cristalli da cui è costituita saranno numerosi (per unità di volume) e il loro aspetto sarà spesso caratterizzato da strane morfologie (dendriti, cristalli aghiformi, tramogge).

Si tratta di una «roccia vulcanica».

Basalto al microscopio ottico a luce polarizzata (11x)

La massa di fondo è costituita da numerosissimi piccoli cristalli, tipici di un magma che ha subito un raffreddamento rapido.



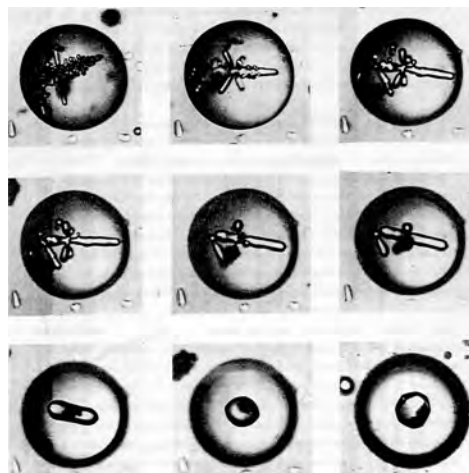
Se essa invece è nata da un magma raffreddatosi lentamente (bassa sovrassaturazione) i cristalli da cui essa è costituita saranno pochi (per unità di volume) e il loro aspetto sarà generalmente equidimensionale (cristalli ben formati): roccia plutonica .

Gabbro al microscopio ottico a luce polarizzata (11x)

La roccia ha una composizione mineralogica molto simile al basalto, ma i cristalli sono molto più grandi e meno numerosi, tipici di un magma che ha subito un raffreddamento lento.



Quando una roccia si forma per raffreddamento da una fase fluida, molto spesso vi restano intrappolate, sotto forma di inclusioni, delle fasi gassose o liquide. Durante il raffreddamento, all'interno di queste piccole bollicine (qualche micron di diametro) può avvenire una cristallizzazione, per cui noi osserveremo oggi, alla pressione e alla temperatura del laboratorio, una bolla contenente spesso tre fasi: un gas, un liquido e uno o più cristalli. Da quel microcosmo di pochi micron cubi, opportunamente sottoposto in laboratorio a un semplice trattamento termico, si possono ottenere le informazioni necessarie per risalire alle condizioni di pressione e temperatura a cui l'inclusione (e quindi la roccia) si è formata.

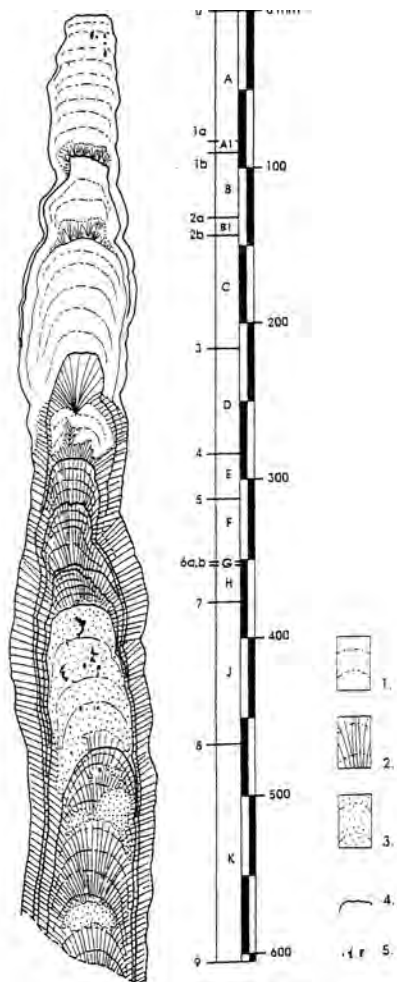


Dendriti di  $NH_4Cl$  che evolvono verso la forma di equilibrio (110)

Goccia di soluzione (raggio approssimativo 0.1 mm) isolata nel balsamo del Canada. M. Bienfait e R. Kern, 1968.

Sezione longitudinale di una stalagmite (grotta di Clamouse, Francia)

1. calcite primaria;
  2. aragonite sostituita mimeticamente dalla calcite;
  3. aragonite sostituita non-mimeticamente dalla calcite.
- La sostituzione non-mimetica avviene nell'intervallo J, alla cima del quale vi è uno strato di argilla (discontinuità 7);
4. discontinuità;
  5. porosità.



La lettura del passato continua, anche su scale di tempi più vicini a noi, esaminando la sequenza di cristallizzazioni che sono avvenute in una qualunque grotta carsica (figura a lato). La forma dei cristalli che costituiscono i singoli strati di una stalagmite (o di una stalattite) e la eventuale successione dei due polimorfi cristallini più comuni del carbonato di calcio, aragonite e calcite, contengono le testimonianze (non perturbate da azioni antropiche) da cui si può partire per la ricostruzione dei paleoclimi che hanno interessato il sito di campionamento.

Infine, per concludere questa parte, ricordiamo ancora uno dei tanti esempi che si potrebbero portare per documentare come lo studio della vita dei cristalli possa aiutarci a risalire verso le origini.

Solo da poco tempo si è sviluppato un ramo di ricerca che prende il nome di «biomineralizzazione»: esso si occupa di tutti i processi che portano alla formazione di sostanze minerali attraverso la mediazione dell'intervento biologico. Questa strana sintesi tra mondo biologico e a-biologico ha preso spunto dallo studio sui fenomeni di mineralizzazione che interessano le patologie del corpo umano (litiasi urinaria e biliare, osteoporosi, calcificazione delle placche arteriose) e rapidamente si è estesa allo studio dei meccanismi che sovrintendono la formazione dell'apparato scheletrico degli organismi marini.

È di recente acquisizione (Giuseppe Falini e collaboratori, 1995) un dato di notevole interesse per la comprensione di questi meccanismi. Alcuni organismi mineralizzanti producono calcite o aragonite in modo selettivo: macromolecole estratte dai gusci aragonitici di alcuni molluschi portano alla formazione di aragonite in laboratorio quando queste stesse macromolecole vengono preadsorbite su un substrato di  $\beta$ -chi-

tina e di una proteina della seta (fibroina); le macromolecole estratte dai gusci di calcite favoriscono invece la formazione di calcite, operando nelle stesse condizioni di laboratorio. Qui il termine favorire non indica un fatto probabilistico, ma una «scelta» ben determinata che un organismo vivente opera selezionando un polimorfo del carbonato di calcio piuttosto che un altro. È come se l'organismo con il guscio ad aragonite avesse deciso di andare contro alle regole della termodinamica (che definiscono la calcite come il polimorfo stabile a temperatura e pressione ambiente), promuovendo la crescita del polimorfo «instabile» grazie alle proteine in se stesso contenute.

## Il presente

Se il mondo delle scienze della Terra ha uno sguardo privilegiato verso il passato, l'intera area di ricerca che va sotto il nome di «scienza» dei materiali guarda al presente e condiziona il futuro dell'*homo technologicus*. La gran parte dei materiali più avanzati è cristallina e quindi, anche in questo caso, la crescita dei cristalli è un pilastro portante. I materiali che si caratterizzano per il loro alto contenuto tecnologico si possono raggruppare in metalli e leghe, semiconduttori, ceramici e compositi, polimerici. Tanto che siano prodotti da processi di cristallizzazione di massa, quanto come depositi superficiali sottili, essi entrano a far parte della vita quotidiana dei paesi altamente sviluppati con un impatto di rilevanza diversa. Per esempio, di grande rilevanza nel campo dell'elettronica generale (in particolare dell'informatica), delle comunicazioni, dell'energetica; di media rilevanza nel campo dei trasporti, della sanità, dell'edilizia e dell'alimentazione.

### *Utilizzo dei difetti (o eliminazione) durante la crescita cristallina*

Abbiamo già visto che le dislocazioni a vite (uno dei due tipi di difetto lineare dei cristalli) sono il vero catalizzatore della crescita, o della dissoluzione, quando il sistema è poco sovrassaturo, o sottosaturo, cioè quando esso è poco lontano dall'equilibrio.

In un cristallo naturale, che è cresciuto in condizioni spesso a noi sconosciute e ha subito una storia di deformazioni complessa, la densità di dislocazioni è molto elevata (circa  $10^{12}$ - $10^{14}$  dislocazioni per  $\text{cm}^2$ ).

Nei cristalli cresciuti in laboratorio tale densità può essere controllata e il metodo di controllo può essere esteso ai livelli di produzione industriale. Fin dalla metà degli anni Cinquanta il gruppo di ricerca guidato da R. Kaischiev, a Sofia, riuscì a ottenere cristalli singoli di argento per elettrodeposizione contenenti una o nessuna dislocazione (cristallo reticolarmente perfetto).

Ma la perfezione cristallina può essere un pregio o uno svantaggio, a seconda di ciò che si vuole ottenere; quindi chi cresce cristalli deve

Per comprendere l'impatto della crescita dei cristalli basta citare il titolo di due rapporti ufficiali:

*Materials and Man's need – Materials Science and Engineering, Summary Report of the Committee on the Survey of Materials Science and Engineering, National Academy of Sciences, USA (1974), J. P. Causse, Les Matériaux, Rapport au Ministre de la Recherche et de l'Industrie, France (1982).*

ben conoscere di volta in volta l'obiettivo che vuole raggiungere.

I metalli hanno sovente bisogno di essere molto plastici, e quindi un'alta densità di dislocazioni non è affatto disutile; i semiconduttori, invece, hanno necessità di avere un reticolo il più perfetto possibile. Anche una sola dislocazione può cambiare drasticamente le proprietà elettriche o quelle elettro-ottiche di un dispositivo opto-elettronico o a microonde, come un LED (diodo emettitore di luce) o un LASER (amplificatore di intensità luminosa mediante emissione stimolata di radiazione).

La perfezione cristallina, in questo caso, condiziona le prestazioni del dispositivo, la sua affidabilità, la sua vita media; e tutto ciò condiziona l'efficienza di grandi sistemi quali: i ponti radio, la telefonia, le comunicazioni via satellite.

Un campo in cui la crescita cristallina sta dando, oggi, buoni risultati è quello dell'alimentazione, come testimoniano alcuni esempi.

Lo zucchero raffinato (e quindi chimicamente puro) può oggi essere prodotto a livelli di alta qualità per la nostra salute grazie alla conoscenza dei suoi meccanismi di crescita, senza l'impiego, durante la sua produzione industriale, di sostanze «sbiancanti» nocive, con un risparmio energetico di produzione dell'ordine del 20% e con l'eliminazione dello smaltimento dei fanghi di produzione.

Il cioccolato, uno degli alimenti più diffusi sul pianeta, che ha un alto contenuto energetico in rapporto al costo di produzione, è oggi prodotto con metodi scientifici che ne garantiscono, insieme all'aspetto igienico, migliori proprietà termiche e meccaniche, grazie allo studio della cinetica di crescita delle sei varietà polimorfiche in cui cristallizza il suo costituente essenziale che è il burro di cacao.

Un altro settore nel quale la crescita cristallina ha dato e dà un contributo rilevante è quello della sanità; di questo daremo solo qualche esempio significativo.

Gli emettitori e i rivelatori della sonda Doppler (utilizzata per diagnostica non invasiva) sono costituiti da cristalli, cresciuti in laboratorio, di cui si utilizza l'effetto piezoelettrico.

Lo studio della litiasi urinaria e biliare ha compiuto notevoli progressi da quando si è cominciato a studiare la crescita degli ossalati di calcio (figura a lato), dei fosfati di calcio e magnesio, degli urati di sodio, dell'acido urico, e del colesterolo, per poter conoscere le disfunzioni che portano alla loro precipitazione e quindi per poter proporre gli opportuni inibitori di nucleazione e di crescita.

Nell'ambito farmacologico: l'acido stearico, cristallizzato da opportune microemulsioni sotto forma di nanosfere, cattura, durante il processo di cristallizzazione, poche molecole di nifedipina (un efficace farmaco calcio-antagonista) per ogni nanosfera. In questo modo il farmaco può essere veicolato nel circolo sanguigno e rilasciato in un definito intervallo di tempo, ottenendo il risultato di prolungare la vita di soggetti esposti a rischi di natura cardio-circolatoria.

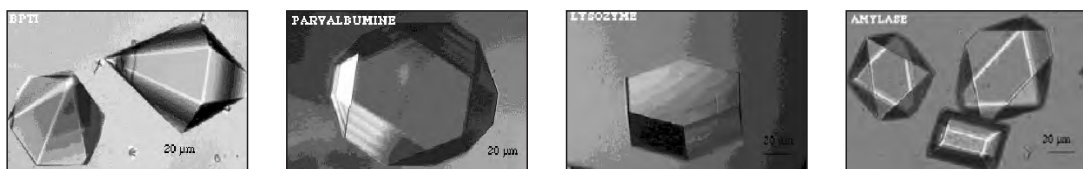


Rosetta di ossalato di calcio monoidrato (whewellite) ottenuta in laboratorio: simili forme cristalline mostrano come possa essere doloroso il loro passaggio lungo le vie urinarie (microscopio elettronico a scansione, 500x).

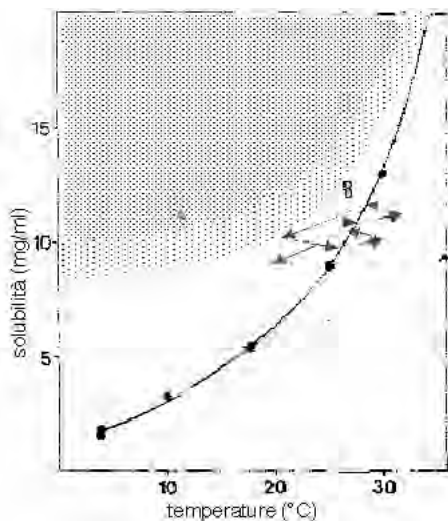
## Il ponte verso il futuro

A distanza di mezzo secolo dai suoi primi passi (condivisi da un esiguo numero di addetti ai lavori) la crescita dei cristalli è tuttora in espansione. Trainata da quella potente locomotiva che è l'elettronica, la crescita dei cristalli dispone oggi di due grandi riviste scientifiche internazionali, ha un suo Congresso Europeo annuale e uno mondiale ogni tre anni. Stati Uniti e Giappone sono oggi i paesi proiettati verso il dominio in questo settore, mentre alla vecchia Europa resta la gloria di aver dato l'impulso primario e lo sviluppo giovanile a questa disciplina. L'onda lunga di queste ricerche ha rivitalizzato una disciplina ormai al tramonto come la mineralogia, sta dando contributi crescenti alla parte più moderna della petrologia ed è entrata a pieno titolo nel mondo complesso della geochimica.

Ma sono le scienze biologiche a guardare con interesse crescente ai meccanismi di crescita dei cristalli. L'esempio più illuminante di questa tensione verso il futuro è rappresentato dallo studio delle macromolecole organiche e delle proteine in particolare.

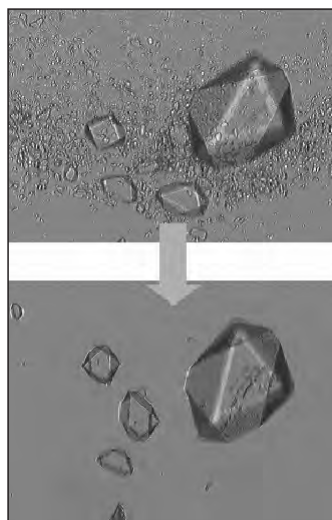


Cristalli di diverse proteine ottenuti nel laboratorio CRMC2-CNRS di Marsiglia



Maturazione di un sistema di cristalli di proteina di taglia variabile

Il passaggio (indicato dalla freccia) da una popolazione numerosissima di piccoli cristalli e di pochi cristalli medio-grandi a una popolazione di soli cristalli medio-grandi avviene facendo oscillare la temperatura del sistema attorno alla temperatura di saturazione.



Spirale di crescita della proteina amilasi su una superficie cristallina

Strati di spessore monomolecolare di circa 100 Å si propagano interallacciati a causa della struttura complessa della proteina (microscopio AFM).

Se si vuole determinare la struttura di una proteina con una buona risoluzione è necessario avere a disposizione dei bei cristalli (il più perfetti possibile e con una dimensione dell'ordine del millimetro cubo): ottenere un simile risultato non è un'impresa facile e soltanto una buona conoscenza della teoria della nucleazione e della cinetica dei cristalli consente di fare dei progressi in un'area di ricerca come questa, dall'alto contenuto strategico (al punto che tutti i governi dei paesi sviluppati investono somme ingenti per esperimenti nello spazio).

E l'orizzonte non si chiude qui: lo studio dei materiali biomimetici, ossia di materiali prodotti in laboratorio allo scopo di imitare le caratteristiche di robustezza e di bellezza di ciò che la natura produce quotidianamente (per esempio i gusci dei molluschi) è una realtà che è appena all'inizio e che vede aumentare consensi a ogni piano di investimento di ricerca.

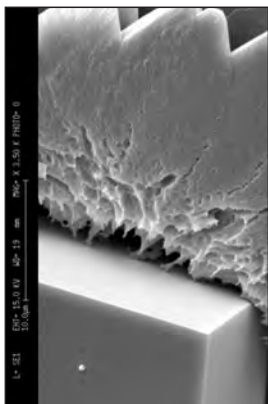
## Conclusione

Questi brevi appunti non hanno la pretesa di voler rappresentare con completezza e profondità l'argomento trattato.

Lo scopo principale di chi li ha raccolti era duplice: portare a conoscenza di un certo numero di docenti un aspetto della ricerca scientifica che, per il suo carattere interdisciplinare, non può trovare spazio negli insegnamenti curriculari tradizionali; destare un senso di curiosità, se non di stupore, verso una visione scientifica del mondo che partendo da un'idea di perfezione si trova a dover attribuire all'imperfezione il ruolo chiave per spiegare la realtà osservabile. Tutto questo nel profondo rispetto per la passione di tutti coloro che in tempi lontani (ma anche oggi il fatto si ripete), sono stati affascinati dalla bellezza e dalla molteplicità delle forme dei cristalli trovati in natura, e hanno provato ad affrontare il mistero della loro natura e della loro origine.

Molte risposte sono state date, in termini rigorosamente scientifici, alle domande che si ponevano i pionieri della ricerca sullo stato cristallino circa tre secoli or sono: il fiume di conoscenze acquisite, rispondendo alle domande iniziali, si è pian piano ramificato (in direzioni non prevedibili) dando origine a nuovi filoni di ricerca e diventando nuovo supporto a linee già ben consolidate.

Lo scrivente, dopo venticinque anni di operatività in questa disciplina, può testimoniare che più il mistero sembra circoscrivibile, più appare dilatarsi (proprio grazie ai meccanismi della conoscenza scientifica) e sfuggire al controllo. In quanto esso cresce in complessità e bellezza e le risposte, per esaurienti che siano alle domande del dove, del come e del quando qualcosa succede, non fanno altro che rimandare alla domanda ultima del perché. ▽



A temperatura e pressione ambiente la calcite è più stabile dell'aragonite e quindi, se in una soluzione sono contemporaneamente presenti i due polimorfi del carbonato di calcio, i cristalli di aragonite si dovranno trasformare in cristalli di calcite.

La figura mostra individui di aragonite che si sono consumati a favore della crescita di un perfetto cristallo di calcite a spigoli vivi (microscopio elettronico a scansione, 1500x).