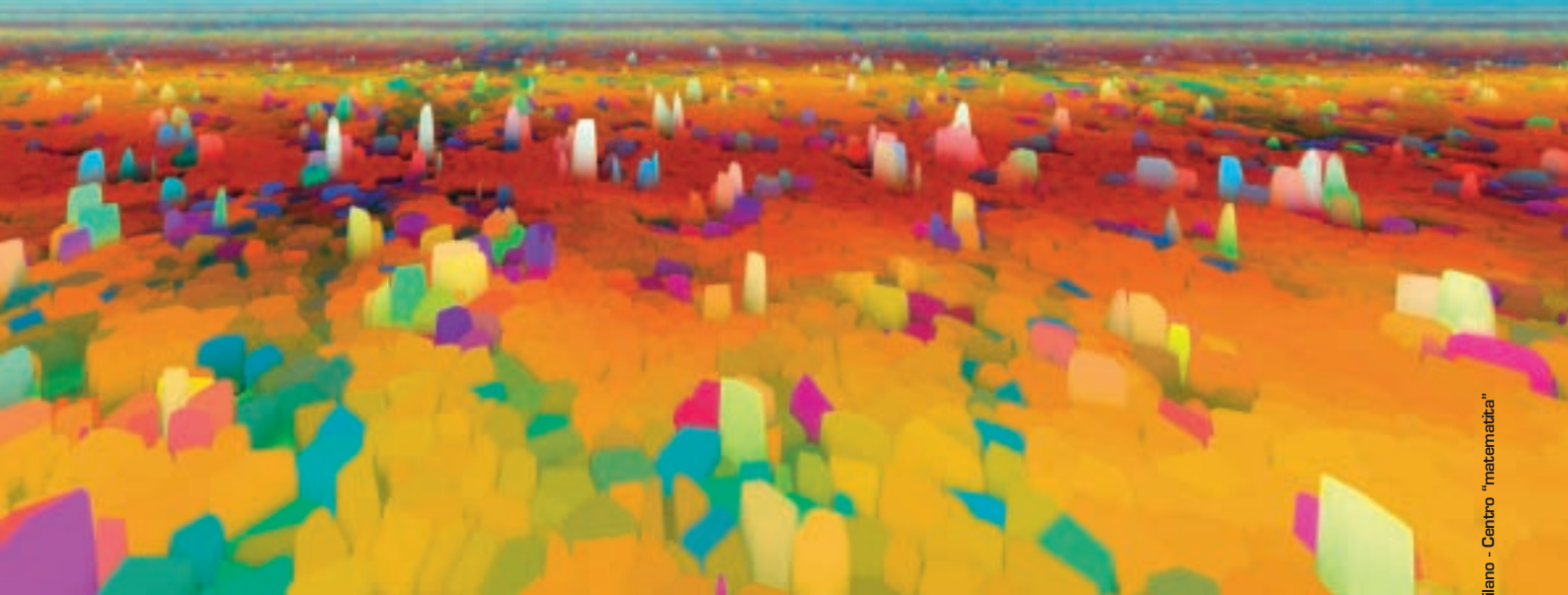


Parola d'ordine: cristalli!

Intervista a Massimo Moret e Silvia Rizzato, crescitrici di cristalli



di ANNA BETTI

In occasione dell'Anno Internazionale della Cristallografia, XlaTangente ha incontrato due ricercatori che hanno a che fare tutti i giorni con i cristalli e che hanno rilasciato gentilmente un'intervista in cui raccontano il loro affascinante lavoro. Ma non si pensi agli Swarovski, i cristalli sono intorno a noi molto più di quanto siamo soliti pensare e hanno utilizzi che vanno ben oltre l'abbellire soggiorni o décolleté di eleganti signore...

Voi vi occupate quotidianamente di cristalli; potete descriverci brevemente il vostro lavoro?

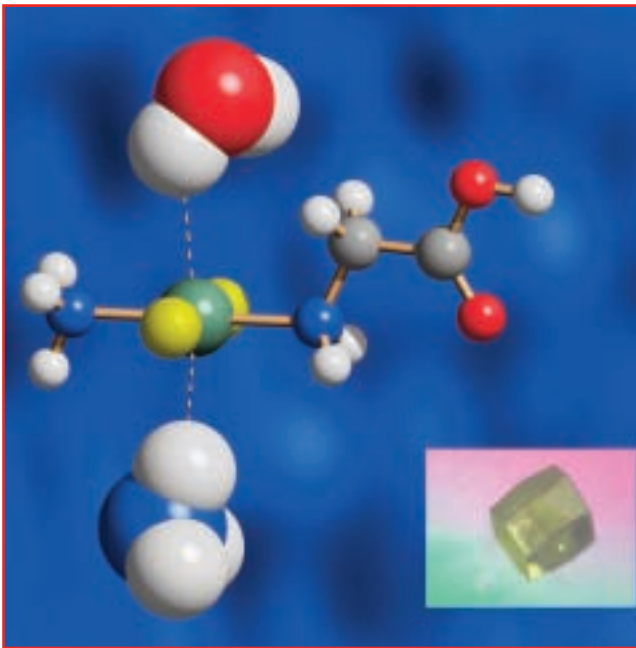
Massimo Moret Quando sono arrivato qui [al Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università degli Studi di Milano-Bicocca, ndr] circa quindici anni fa, mi sono unito a un gruppo di fisici che studia i semiconduttori organici, cioè delle molecole organiche che possono sostituire, se non integralmente, almeno parzialmente, si spera, il silicio, quindi il mondo inorganico. Per fare questo c'è bisogno dei cristalli: essi sarebbero il miglior veicolo per ottenere certe proprietà fisiche, ma non si può pensare a dispositivi con molecole in forma di cristalli singoli (come nel caso del silicio). Il mezzo fisico con cui usare le molecole in forma cristallina è il *film sottile*, una pellicola spessa pochi strati molecolari (siamo nell'ordine di grandezza dei nanometri), in forma cristallina e deposta su appositi substrati.

Una parte importante del nostro lavoro consiste nel crescere dei cristalli di opportune sostanze che non sono di

per se stesse dei semiconduttori, ma servono, appunto, come substrati su cui depositare questi film sottili; è importante che siano anch'essi cristallini per una questione di ordine: se il substrato fosse amorfo, sarebbe isotropo, cioè senza direzionalità nelle proprietà fisiche; in tal caso le isolette cristalline bidimensionali che nucleano e si accrescono sulla sua superficie sarebbero orientate a caso. È una questione di simmetria: il substrato cristallino induce ordine in ciò che naturalmente non sarebbe ordinato.

Caspita, in un batter d'occhio sono stata catapultata al cuore del problema! Permettetemi di fare un salto indietro con una domanda forse un po' ingenua: perché si sta cercando di produrre dei semiconduttori organici?

M.M. È molto semplice: perché il silicio è uno, mentre le molecole organiche sono milioni. E le molecole aggregate in forma di cristallo possono avere proprietà fisiche simili, anche se al momento con prestazioni inferiori, a quelle del silicio.



Un'immagine del complesso $[PtCl_2(NH_3)(\text{glicina})]$ che mostra l'interazione a idrogeno del centro metallico (un atomo di platino) con una molecola d'acqua (sopra) e una di ammoniaca (sotto). L'esistenza di tale interazione è stata dimostrata attraverso la determinazione della struttura cristallina mediante diffrazione di neutroni e ha permesso di spiegare il meccanismo, e quindi la cinetica, con cui il composto, noto farmaco antitumorale, reagisce con il DNA. Nel riquadro una foto del cristallo

Molecole allo stato cristallino in cui l'ordine, se ho capito bene, non è una questione secondaria...

M.M. Proprio così (più precisamente si parla di "ordine a lungo raggio"), dall'organizzazione e dall'interazione delle molecole dipendono le proprietà fisiche finali!

Dunque, ricapitolando: pellicole cristalline posate su substrati cristallini con il compito di orientare molecole a volte recalcitranti all'ordine! Sembra una faccenda piuttosto complicata!

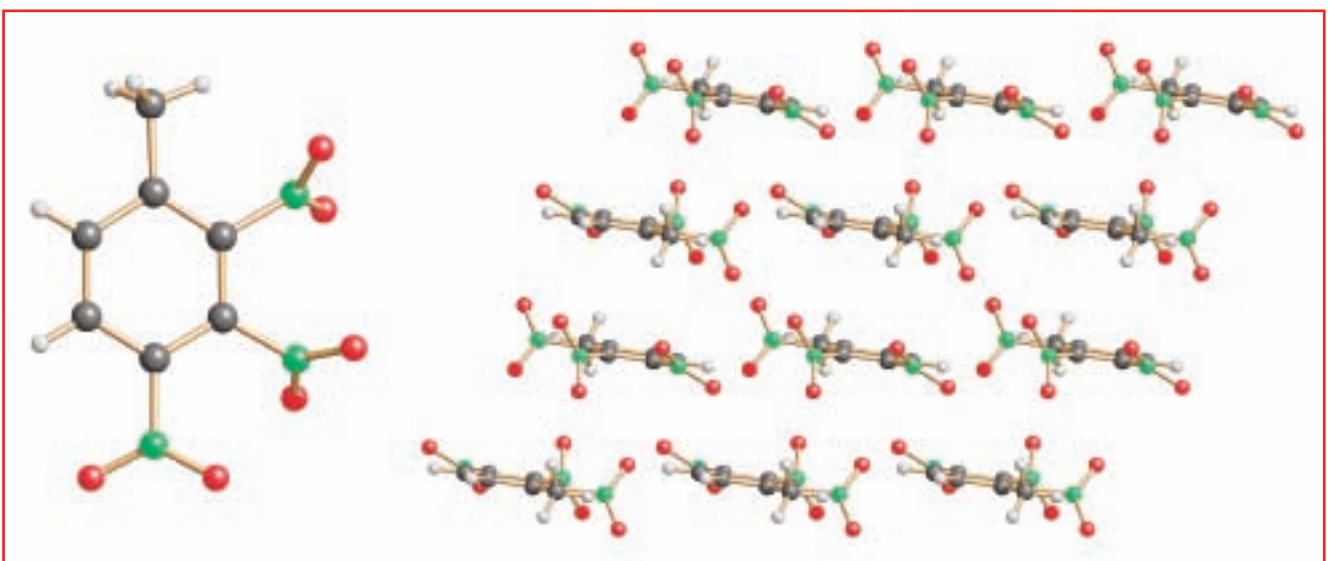
M.M. In effetti fino a pochi anni fa nessuno riusciva a ottenere i film sottili cristallini di alcune molecole molto promettenti, perché le molecole devono disporsi in maniera

ordinata; la cosa è tutt'altro che banale, perché, pur essendoci la possibilità teorica di tale ordine – nel senso che le interazioni possono essere favorevoli – a volte la cinetica, di fatto, lo impedisce. Solo dopo vari tentativi ci si è riusciti, anche grazie a questi nuovi substrati.

Per esempio, ci sono alcune molecole che sono restie a cristallizzare e formano pellicole amorfe, che non consentono quindi di produrre *transistor* organici con prestazioni accettabili; con un substrato cristallino invece questo è a volte possibile, e anche se non è ancora chiaro quale sia la causa scatenante delle orientazioni di queste isolette che si formano, abbiamo potuto osservare delle trincee superficiali, profonde pochi atomi, che sembrano indurre l'orientazione alle prime molecole che si depositano sulla superficie, orientazione che si trasferisce poi a tutta la massa cristallina. Pertanto, il lavoro consiste nel crescere nuovi substrati cristallini (partendo da una selezione di strutture potenziali estratte dalla banca dati cristallografica di Cambridge, che conta quasi settecentomila strutture cristalline di molecole organiche o che contengono una parte organica) e poi controllare se si sfaldano facilmente per ottenere superfici pulite con rugosità superficiali su scala molecolare.

Che cosa succede una volta cresciuti questi substrati cristallini? Quali sono i passi successivi?

M.M. Poi entrano in gioco i colleghi fisici; essi studiano come il substrato con il film sottile superficiale assorbe o riflette la luce, per capire se è cristallino o meno: infatti l'assorbimento della luce dipende anche dal modo di organizzazione e di interazione delle molecole tra di loro. Tra le varie informazioni che si ottengono con questo studio c'è anche l'orientazione delle isole cristalline del film sottile rispetto al substrato: se il substrato non è cristallino le orientazioni sono casuali. I film sottili, poi, per una determinata sostanza, possono nascere appoggiando un piano cristallografico piuttosto che un altro, quindi, anche se c'è una posizione più frequente di altre, non è detto che sia sempre la stessa e ciò non è indifferente dal punto di vista "energetico"; oltretutto può essere che la possibilità più rara sia, ai nostri fini, quella più interessante. Insomma, ci sono molti problemi e aspetti da considerare.



La molecola del 2,3,4-Trinitrotoluene (a sinistra) e l'impacchettamento (distribuzione ordinata nello spazio) delle molecole nella struttura cristallina (a destra) determinata mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo

Dopo lo studio spettroscopico, cerco di razionalizzare le osservazioni sperimentali spiegando perché si sono riscontrate certe orientazioni del film sottile rispetto al substrato, tenendo presente che ogni sostanza cristallizza a modo suo, che possono esserci orientazioni multiple, fasi cristalline e piani cristallografici diversi.

Silvia Rizzato Ora il prof. Moret, raccontando un'applicazione, ha illustrato molto di quello che è la cristallografia: innanzitutto è un campo non solo pratico, ma anche con aree teoriche tanto importanti quanto complesse. Ne è un esempio *Crystal Structure Prediction*, il cui obiettivo è quello di prevedere, attraverso opportuni metodi computazionali sviluppati in ambito cristallografico, la struttura cristallina di un composto a partire dalla struttura molecolare: che tipo di cristallo si formerà? Come si disporranno in maniera ordinata le molecole nel solido? L'aspetto teorico è attualmente così avanzato da poter prevedere con una discreta probabilità di successo la struttura cristallina, anche se non si può essere sicuri finché non la si verifica sperimentalmente.

Perché è utile prevedere la struttura cristallina?

S.R. È utile, ad esempio, nella *Crystal Engineering*, in cui si sa che per ottenere un materiale cristallino con certe proprietà fisiche si deve avere un certo assetto della struttura cristallina (sono ormai noti determinati requisiti di simmetria, ecc. alla base di determinate proprietà), per cui poter prevedere la struttura cristallina permette di sintetizzare una molecola a partire dalla proprietà fisica desiderata. Solo che è un lavoro molto complesso, con una varietà enorme di possibili casi e attualmente quasi impossibile, se non in un ristretto numero di casi mirati.

Il mio lavoro invece è l'opposto: consiste nel provare, miscelare, ecc., e poi verificare quali proprietà mostrano i materiali ottenuti.

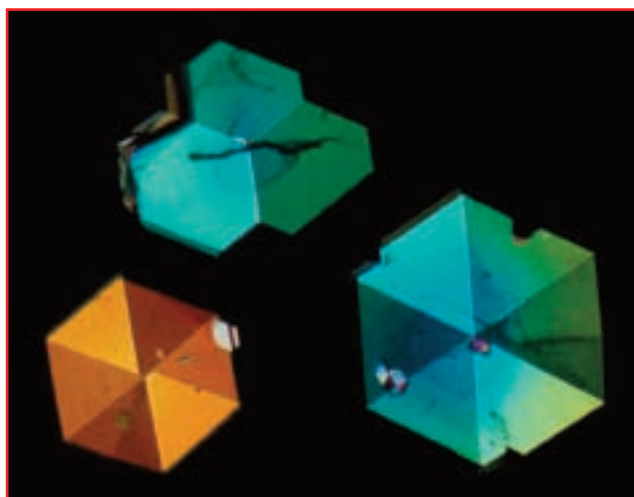
L'aspetto che è importante sottolineare è che la cristallografia è un ambito multidisciplinare, che coinvolge, per esempio, anche la fisica e la geologia. Cioè, la cristallografia è una disciplina che ha necessità di diversi approcci specialistici al suo interno.

Quindi gli studi in ambito cristallografico hanno bisogno di più punti di vista; ma è anche vero che lo studio dei cristalli ha applicazioni in campi diversi?

S.R. Sì, ad esempio in campo farmaceutico, il principio attivo è quasi sempre in forma cristallina e il suo spettro di diffrazione come un'impronta digitale e mette al sicuro la casa farmaceutica quando deposita il brevetto del farmaco.

Altro ambito applicativo è quello industriale: solo per fare un paio di esempi, seppur distanti tra loro, lo zucchero e il cemento hanno struttura cristallina. Ma, del resto, il 90% della materia è in forma cristallina. Ancora qualche esempio? I metalli, il gesso per stuccare i muri, le conchiglie dei molluschi, le ossa. E potremmo continuare a lungo!

Un'altra applicazione ancora è in campo biologico: si sta studiando, per esempio, il funzionamento di un farmaco contro la malaria. Il plasmodio, parassita responsabile della malattia, infetta inizialmente le cellule del fegato e quindi i globuli rossi, costituiti essenzialmente da emoglobina, la proteina che trasporta l'ossigeno nel sangue. Il parassita non è in grado di "digerire" la parte non proteica dell'emoglobina contenuta nei globuli rossi, chiamata eme. Il virus trasforma quindi l'eme in una forma per lui innocua, l'"emo-



Cristalli geminati di solfato di potassio (K_2SO_4) osservati al microscopio ottico in luce polarizzata. La geminazione produce individui cristallini pseudoesagonali con tre diverse orientazioni del reticolo cristallino

zoina", che forma cristalli di colore giallo, responsabili della colorazione gialla della pelle nelle persone affette da malaria. Il farmaco agisce in modo tale da impedire la trasformazione dell'eme, tossico per il parassita, in emozoina non tossica. L'azione del farmaco potrebbe essere compresa studiando la sua interazione a livello molecolare con l'eme, possibile anche attraverso determinazioni cristallografiche.

E la matematica? In che modo c'entra con i cristalli?

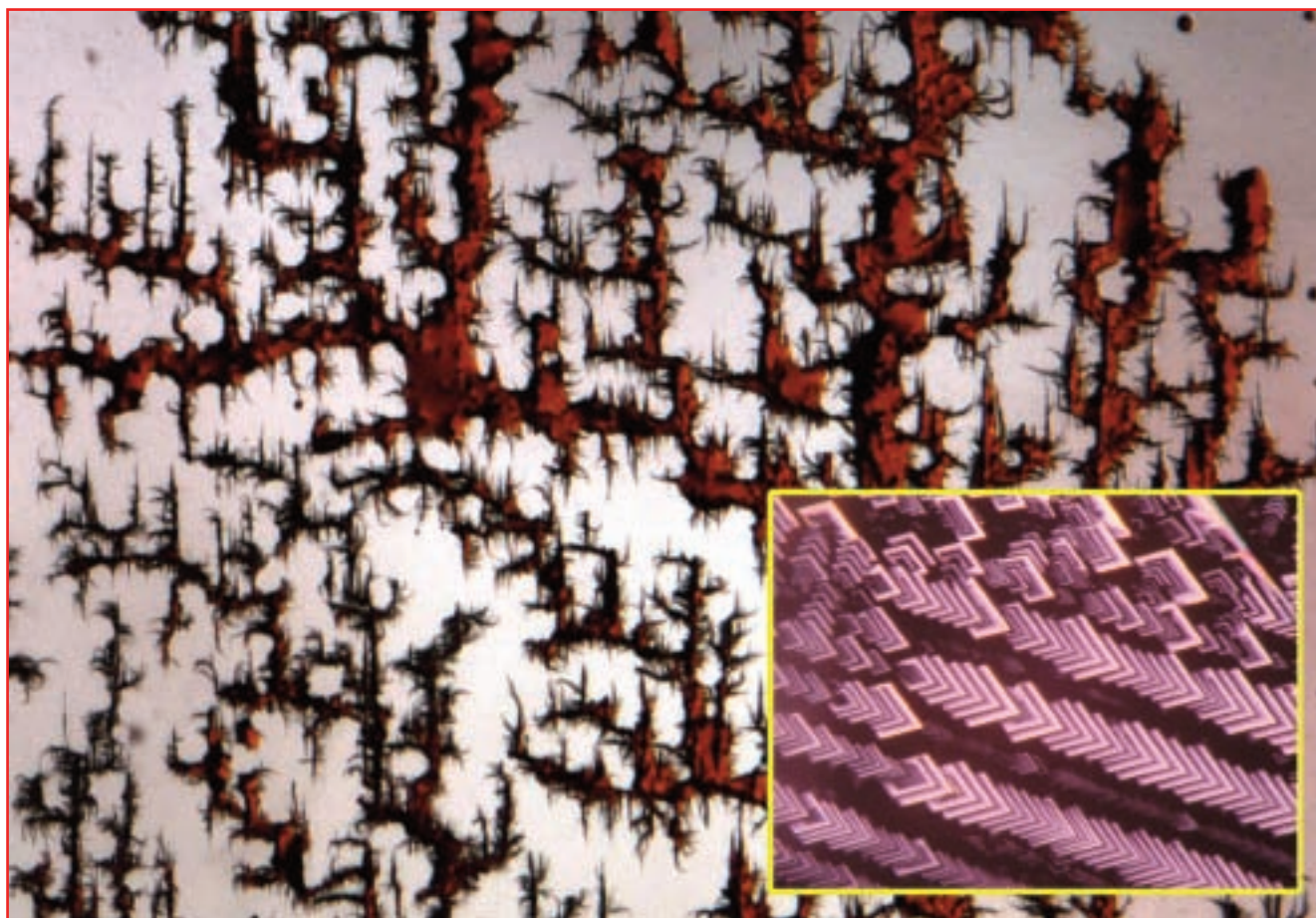
M.M. La matematica entra in contatto con il mondo dei cristalli principalmente per la simmetria. Abbiamo già visto quanto sia determinante l'ordine con cui molecole si dispongono, e la caratteristica dei cristalli è proprio quella di essere ordinati al loro interno. Inoltre, ci sono aspetti rilevanti relativi alla forma, alla morfologia poliedrica tipica dei cristalli (che determina ad esempio la velocità con cui si sciogliono).

Potete farci un po' di storia delle interazioni di matematica e cristallografia?

M.M. La matematica inizia a occuparsi del problema sicuramente con Keplero, che si accorse della simmetria esagonale dei cristalli di acqua solida (i fiocchi di neve) e arrivò anche a pensare all'esistenza di oggetti invisibili ad occhio nudo disposti in maniera ordinata. L'ipotesi di una struttura interna ordinata dei cristalli è stata poi dimostrata cento anni fa con la diffrazione dei raggi X. Keplero formulò la congettura che porta il suo nome, ipotizzando che l'impacchettamento esagonale e cubico di sfere offrisse la disposizione più efficiente nello spazio tridimensionale.

Un altro momento importante di contatto tra matematica e cristallografia è a fine Ottocento, quando alcuni matematici hanno enumerato tutte le possibili disposizioni simmetriche che un qualsiasi oggetto può assumere con periodicità ripetuta lungo tre direzioni opportune a formare quello che chiamiamo "cristallo", dimostrando che sono duecentotrenta. E qui interviene l'algebra, unitamente alla teoria dei gruppi, per definire come una molecola viene trasformata in un'altra che è sua simmetrica, attraverso una classificazione rigorosa, che consente di enumerare con la certezza di non aver dimenticato niente.

La simmetria è fondamentale anche per la predizione e lo studio delle proprietà fisiche (ci sono molte proprietà che



Cristalli dendritici di rubrene ($C_{42}H_{28}$) e di pirene ($C_{16}H_{10}$); le condizioni non ottimali di crescita dei cristalli hanno portato alla perdita della stabilità morfologica e della forma poliedrica. Condizioni analoghe sono alla base della formazione dei fiocchi di neve

© Università degli Studi di Milano - Centro "matematica"

possono essere presenti solo se il cristallo possiede determinate proprietà di simmetria, per cui governare per bene queste conoscenze è essenziale, per esempio, per decidere se portare avanti o meno determinate ricerche).

Questo in "pillole"; tuttavia l'argomento è vasto e, per essere affrontato in modo più approfondito, avrebbe bisogno di più spazio di quello che possiamo dedicargli ora. Chi fosse interessato, può trovare una trattazione più completa di tutti i temi di cui abbiamo parlato (e anche molto di più),

su www.cristallografia.org/libro.asp, dove, compilato un semplice formulario, si può scaricare gratuitamente il file pdf di "Cristallografia: la visione a raggi X", testo scritto con alcuni colleghi e accessibile anche ai non addetti ai lavori. Da leggere e da... provare, visto che ci sono anche le ricette per giocare!

Fantastico, cari lettori! Siete dunque pronti a mettere le mani in pasta e ad avventurarvi tra i cristalli?

Massimo Moret, professore associato di Chimica Inorganica presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano-Bicocca, si occupa dello studio dei processi di crescita cristallina, in particolare dello studio della morfologia dei cristalli molecolari, delle relazioni epitassiali e del polimorfismo osservati nei film sottili di materiali organici cristallini, in funzione della natura del substrato e/o dello spessore dei film.

massimo.moret@mater.unimib.it

Silvia Rizzato si è laureata in Chimica e ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche presso l'Università degli Studi di Milano. Dal 2003 è ricercatrice e docente di Chimica Generale e Inorganica presso l'Università degli Studi di Milano. Attualmente afferisce al Dipartimento di Chimica e si occupa dello studio dei processi di cristallizzazione e della progettazione di nuove metodologie per la crescita di cristalli per sistemi di tipo coordinativo e organometallico con potenziali proprietà in ambito energetico. Nella sua attività sperimentale fa prevalentemente uso di tecniche di diffrazione di raggi X e di spettroscopia neutronica.

silvia.rizzato@unimi.it

