

LUCA BINDI

## Dai mosaici del Penrose ai ghiacciai siberiani: l'incredibile storia della scoperta del primo

### Riassunto

Il mondo ben ordinato dei materiali solidi è stato costretto a rivedere le sue regole quando circa trenta anni fa è stato scoperto un nuovo 'tipo' di materiale, i quasicristalli, e, da allora, oltre un centinaio di tipi diversi ne sono stati sintetizzati in laboratorio con metodi altamente sofisticati. I quasicristalli, a differenza dei cristalli ordinari, hanno una disposizione atomica che è quasiperiodica. Ciò significa che in essi due o più gruppi atomici si ripetono a intervalli diversi e che il rapporto fra tali periodi di traslazione è irrazionale cioè non esprimibile come frazione; in altre parole, presentano una sorta di dissonanza nello spazio. Poiché sono quasiperiodici, i quasicristalli possono avere delle simmetrie di rotazione vietate nei cristalli ordinari, inclusa la simmetria pentagonale in un piano o una simmetria icosaedrica in tre dimensioni. Nel 2009 un nuovo 'tipo' di minerale è stato scoperto in un campione delle collezioni mineralogiche del Museo di Storia Naturale dell'Università di Firenze. Tale minerale, il primo quasicristallo naturale, presenta simmetrie di rotazione impossibili nei cristalli ordinari. Il nuovo minerale, denominato icosaedrite, è una lega di composizione chimica  $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$  ed ha la simmetria di un icosaedro. La scoperta è risultata molto importante perché ha dimostrato che questi materiali possono formarsi spontaneamente in natura, rimanere stabili per tempi geologici ed avere lo stesso status dei cristalli ordinari come forma stabile della materia.

### Introduzione

Sono passati molti anni da quando l'uomo ha iniziato ad interessarsi di materiali geologici, ed i minerali, i costituenti naturali del nostro mondo solido, sono sempre stati descritti come materiali cristallini, ossia dotati di strutture in cui gli atomi si ripetono ad intervalli regolari. Qualche minerale però sfuggiva dalla sua natura cristallina, presentando strutture con atomi disposti senza alcun ordine a lungo raggio, come accade nello stato vetroso, formando i cosiddetti minerali amorfi. Circa una trentina di anni fa Dov Levine e Paul J. Steinhardt ipotizzarono l'esistenza di un terzo 'tipo' di materiale, una via di mezzo tra lo stato cristallino e lo stato vetroso, un materiale con caratteristiche impossibili che infatti i due autori chiamarono prima impossible crystals e poi quasicrystals (quasicristalli), abbreviativo per 'cristallo quasiperiodico' (Levine & Steinhardt 1984). Lo stesso anno, 1984, Dan Shechtman, Ilan Blech, Denis Gratias e John Cahn, studiando al microscopio elettronico a trasmissione delle leghe di alluminio e manganese sovra-raffreddate, trovarono l'evidenza sperimentale che si andava cercando e pubblicarono i loro dati

sulla prestigiosa *Physical Review Letters* (Shechtman et al. 1984). Tale pubblicazione ha rappresentato e rappresenta ancor oggi una vera e propria pietra miliare della cristallografia strutturale. Nonostante Dan Shechtman abbia incontrato molto scetticismo negli anni seguenti la pubblicazione del 1984, nel dicembre 2011 è stato ampiamente ripagato con l'assegnazione del Premio Nobel per la Chimica proprio per la sua scoperta dei quasicristalli. Oggigiorno questi importanti materiali sono accettati dalla comunità scientifica e ne sono stati sintetizzati in laboratorio oltre un centinaio di tipi diversi con metodi altamente sofisticati.

### Cosa sono i quasicristalli?

La disposizione degli atomi che si ripete regolarmente nei cristalli è chiamata periodica. Gli esagoni di un reticolo a nido d'ape (Fig. 1 - lato sinistro) o le pia-

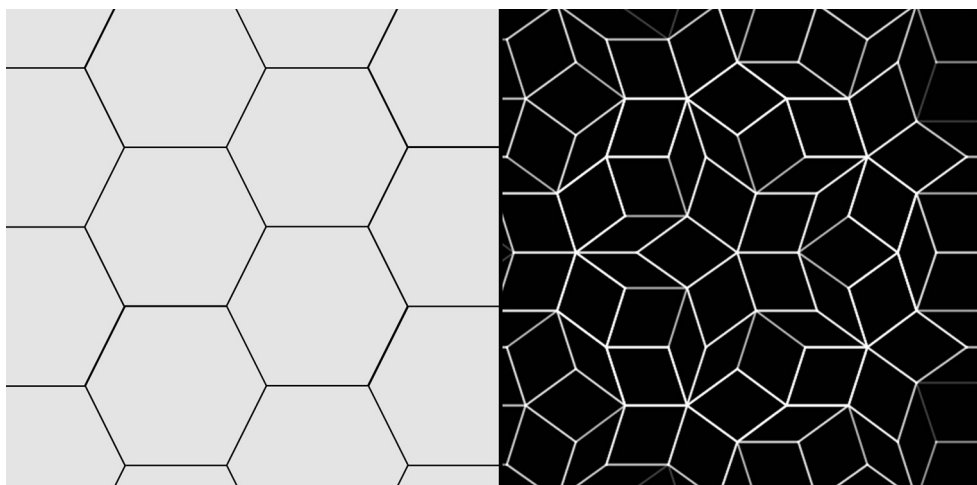


Fig. 1. – I cristalli sono composti da atomi o raggruppamenti atomici che si ripetono a intervalli regolari, come gli esagoni in un reticolo a nido d'ape (a sinistra). I cristalli possono avere simmetrie rotazionali di ordine uno, due, tre, quattro e sei, mentre simmetrie di ordine cinque, sette o più alte sono incompatibili con la traslazione, caratteristica dello stato cristallino. I quasicristalli possono essere scomposti in due (o più) raggruppamenti atomici che si ripetono a diverse frequenze il cui rapporto non può essere espresso come rapporto di numeri interi. Un'analogia è il mosaico del Penrose, composto da due tipi di tasselli disposti con simmetria pentagonale (a destra). Quando la tassellatura è vista in maniera estesa, il rapporto fra i tasselli più grandi e quelli più piccoli è uguale al rapporto della successione di numeri di Fibonacci che si avvicina al numero irrazionale detto rapporto aureo:  $\tau = 1 + \sqrt{5}/2 = 1.618\dots$

strelle quadrate di un pavimento sono esempi di disposizioni periodiche bidimensionali. Secondo le leggi della matematica scoperte nel XIX secolo infatti, si può avere periodicità solo in presenza di alcune simmetrie di rotazione, in particolare quelle di ordine uno, due, tre, quattro e sei; le simmetrie di rotazione di ordine cinque, sette, otto o di grado più alto sono incompatibili con la traslazione. I quasicristalli hanno invece una disposizione atomica che è quasiperiodica. Ciò significa che in essi due o più gruppi atomici si ripetono ad intervalli diversi e che il rapporto fra tali periodi di traslazione è irrazionale cioè non esprimibile come frazione; in altre parole, presentano una sorta di dissonanza nello spazio. Poiché sono quasiperiodici, i quasicristalli possono avere delle simmetrie di rotazione vietate nei cristal-

li ordinari, inclusa la simmetria pentagonale in un piano (asse di ordine cinque) o una simmetria icosaedrica (la simmetria di un pallone da calcio) in tre dimensioni. Un classico esempio è il mosaico con evidente simmetria pentagonale ideato da Roger Penrose (Penrose 1974). Esso è composto da due “tasselli” (porzioni di pentagono regolare) che si ripetono con frequenze il cui rapporto è il numero irrazionale conosciuto come “rapporto aureo” (Fig. 1 - lato destro).

### **Perché sono così importanti?**

Abbiamo visto che nei quasicristalli lo schema di ripetizione è quasiperiodico. Ciò significa che la disposizione locale degli atomi è fissa e regolare, ma non è periodica in tutto il materiale: ogni cella ha una configurazione differente rispetto a quella delle celle che la circondano. Tutto questo implica che i quasicristalli sono materiali caratterizzati da un ordine aperiodico a lungo raggio (proprio in contrapposizione agli oggetti periodici definiti come oggetti periodici a lungo raggio). Il fatto che essi abbiano un perfetto ordine a lungo raggio implica che se vengono studiati in diffrazione-X (la tecnica usualmente utilizzata nelle scienze mineralogiche e nelle scienze dei materiali per studiare e caratterizzare minerali e composti inorganici) si otterrà un segnale identico a quello ottenibile analizzando il migliore dei cristalli ordinati. Ma la caratteristica di non presentare periodicità di traslazione nelle tre dimensioni fa sì che ci possono essere assi di simmetria non cristallografici. Quest’ultima caratteristica, ha, ovviamente, conseguenze sulle proprietà fisiche. Poiché gli elettroni e fononi nei quasicristalli non incontrano un potenziale periodico, tali materiali mostrano infatti insolite proprietà fisiche (specialmente resistività e alcune proprietà elastiche), principalmente relazionabili a comportamenti “anormali” dei metalli che li costituiscono. Per esempio, riscaldando un metallo in un composto cristallino si introduce disordine nel reticolo, interrompendo il movimento altrimenti regolare degli elettroni. Al contrario, in un quasicristallo, un aumento di temperatura diminuisce la conducibilità elettrica, aumentando incredibilmente la resistenza elettrica. Altrettanto importante è il fatto che a differenza dei metalli presi singolarmente (molto teneri nei composti cristallini), i quasicristalli sono molto rigidi con un alto grado di “scivolosità” della superficie, motivando la prima applicazione commerciale di questi materiali come alternativa al rivestimento di pentole in teflon.

### **Può la natura averci battuto sul tempo?**

Dal momento della loro scoperta, una domanda ha assillato numerosi scienziati: è possibile che i quasicristalli si siano formati in natura attraverso processi geologici prima che l’uomo li scoprisse in laboratorio? Oggi conosciamo la risposta. Nel 2009 un nuovo “tipo” di minerale è stato scoperto in un campione delle collezioni mineralogiche del Museo di Storia Naturale dell’Università degli Studi di Firenze (Bindi et al. 2009). Tale minerale, il primo quasicristallo naturale, presenta simmetrie di rotazione impossibili nei cristalli ordinari. Visto che mostrava una nuova chimica ed un nuovo tipo strutturale in natura, tale minerale aveva bisogno di un nome. È stato chiamato icosaedrite, a ricordare la sua struttura interna appunto icosaedrica. Il nome è stato approvato da una apposita commissione di esperti della International Mineralogical Association (Bindi et al. 2011).

### Perché cercarli in natura? Cosa sarebbe significato trovarli?

La ricerca di quasicristalli in natura è stata guidata da numerosi fattori stimolanti per le diverse discipline. Per le scienze geologiche, per esempio, scoprire un quasicristallo naturale avrebbe aperto un nuovo capitolo nello studio della mineralogia, modificando drasticamente la classificazione tradizionale dei minerali. Nella fisica della materia condensata, tale scoperta avrebbe spinto indietro di ordini di grandezza l'età del più vecchio quasicristallo dando così un'idea di quanto sia difficile formare tali materiali. Trovare un quasicristallo naturale avrebbe inoltre rappresentato un modo per studiarne la stabilità in condizioni non riproducibili in laboratorio. Inoltre, l'identificazione delle combinazioni di elementi chimici metallici in grado di dar luogo a quasicristalli ha sempre fatto affidamento su tentativi piuttosto casuali e quindi "cercare" nei materiali naturali (rocce) si sarebbe rivelato un efficace complemento ai metodi 'trial and error' di laboratorio. Infine, tale scoperta avrebbe potuto suggerire nuove condizioni per la formazione dei quasicristalli, legate a processi naturali terrestri o extraterrestri.

La scoperta dei quasicristalli naturali da parte di Bindi et al. (2009) è arrivata dopo quasi un decennio di attività di ricerca sistematica di minerali in collezioni di tutto il mondo (Lu et al. 2001). Il nuovo minerale descritto da Bindi et al., una lega di composizione chimica  $Al_63Cu_{24}Fe_{13}$ , ha la simmetria di un icosaedro (sei assi di ordine cinque); esso mostra quindi una simmetria vietata nei cristalli (Fig. 2). È

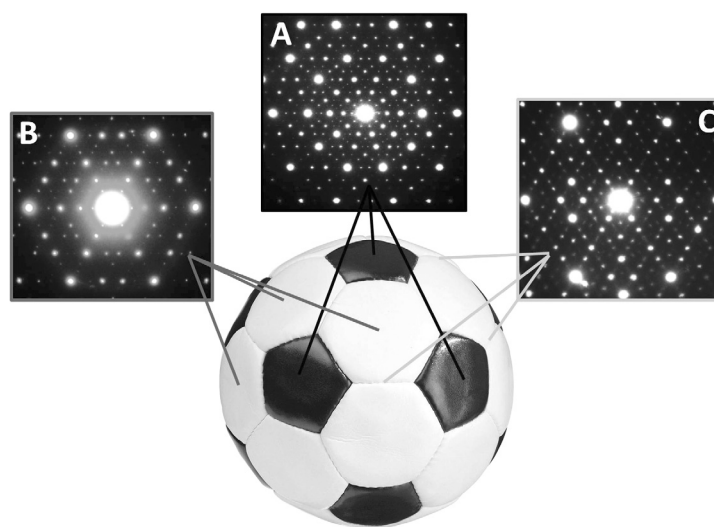


Fig. 2. – La simmetria di un solido è determinata bombardando il campione con elettroni lungo direzioni diverse e poi esaminando lo spettro ottenuto. Se gli atomi sono disordinati, lo spettro risultante è costituito da anelli diffusi, ma se gli atomi sono disposti in modo ordinato, come avviene per i cristalli e i quasicristalli, lo spettro di diffrazione è costituito da macchie singole e mostra una simmetria che riflette la simmetria della disposizione atomica lungo la direzione del fascio di elettroni incidenti. Gli spettri ottenuti per il quasicristallo naturale mostrano una simmetria icosaedrica, la simmetria di un pallone da calcio. Puntando il fascio elettronico lungo gli assi indicati sul pallone da calcio, si possono ottenere spettri di diffrazione con simmetria cinque (A), tre (B) e due (C); questo è esattamente quello che ci si aspetta analizzando un quasicristallo icosaedrico lungo gli assi corrispondenti.

stato trovato in grani molto piccoli e rari in un campione appartenente alle collezioni mineralogiche del Museo fiorentino (Fig. 3) ed etichettato come “khatyrkite”, lega

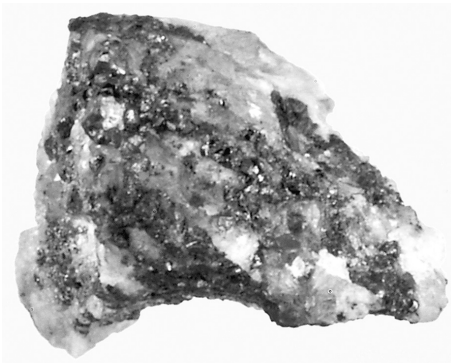


Fig. 3. – Una immagine del campione delle collezioni mineralogiche del Museo di Storia Naturale dell’Università di Firenze (contenente il primo quasicristallo naturale) che rivela l’aspetto tipico di una “roccia”, ovvero di un aggregato di diversi minerali.

cristallina di rame e alluminio, descritta per la prima volta da Razin et al. (1985). Il campione di khatyrkite è stato venduto al Museo di Firenze da un commerciante olandese di minerali nel 1990 ed è stato catalogato come proveniente da Khatyrka (montagne del Koryak), nella regione della Chukotka, la parte nord-orientale della Kamchatka, vale a dire la stessa località del “materiale tipo” descritto da Razin et al. (1985). Tuttavia, al momento della catalogazione non vi era alcuna prova diretta che il campione acquistato provenisse effettivamente da quella località. Nel corso dell’ultimo anno però, attraverso un’indagine accurata ed un colloquio diretto con la persona che rinvenne il campione (Valery V. Kryachko), è stato possibile rico-

struirne la storia e stabilire con certezza che il campione fu trovato in un letto di argilla verde-blu lungo il torrente Listventovi, vicino all’affluente Iomrautvaam del fiume Khatyrka.

### Cosa possiamo dire sull’origine del campione? È terrestre o extraterrestre?

Una caratteristica quantomeno inaspettata è la presenza, nei grani di quasicristallo così come in alcune delle fasi mineralogiche trovate nella roccia, di alluminio non legato all’ossigeno. È ben noto infatti che l’alluminio metallico tende ad ossidarsi con estrema facilità appena entra in contatto con l’ossigeno; lo si riesce ad ottenere infatti solo in ambienti altamente riducenti, come avviene in laboratorio o nei processi industriali. Per questo motivo gli autori hanno dovuto prendere in seria considerazione la possibilità che il campione fosse una scoria o un sottoprodotto accidentale di un processo di origine antropica. Sono state comunque raccolte prove significative che confutano queste possibilità. Esse includono: il fatto che il campione sia stato trovato in una regione remota, disabitata, lontano da qualsiasi tipo di impianti industriali; la presenza di tipici minerali che formano le rocce (forsterite e diopside) in diretto contatto con le leghe metalliche; l’assenza di vetro o di bolle (strutture di degassamento) nel campione; la peculiare zonatura chimica di fosforo e di cromo nei cristalli di forsterite; la concentrazione di nichel nella forsterite ma non nelle leghe metalliche; particolari caratteristiche petrografiche, come l’assenza di tessiture mirmechitiche o scheletriche, e, soprattutto, nanograni di quasicristallo intrappolati all’interno del minerale stishovite (un polimorfo del biossido di silicio che si forma solo a pressioni elevatissime, circa 100,000 atm). Presa singolarmente, ciascuna di queste caratteristiche è, per motivi diversi, in contrasto con una origine antropica; se considerate nell’insieme, tutte queste evidenze costituiscono una prova che la roccia si è formata tramite un processo naturale.

Poiché la formazione dei quasicristalli e delle altre leghe metalliche contenenti alluminio in natura non può essere spiegata da alcun processo geologico convenzionale, determinare come si siano formati risulta un compito estremamente ambizioso e, al contempo, molto importante. La presenza di stishovite nel campione fiorentino indica pressioni di formazioni altissime che possono verificarsi solo in particolari condizioni naturali, come in zone ben al di sotto la superficie terrestre (confine mantello-nucleo), in crateri da impatto o nello spazio, tramite collisioni tra meteoriti/asteroidi. Per distinguere tra queste possibilità, in collaborazione con scienziati di Princeton, dello Smithsonian Institution di Washington DC e del Caltech, sono stati effettuati una serie di esperimenti per misurare il rapporto tra gli isotopi dell'ossigeno. I risultati sono stati inequivocabili: gli isotopi dell'ossigeno sono risultati del tutto simili a quelli osservati in una categoria di meteoriti conosciute come "condriti carbonacee" (Bindi et al. 2012). La cosa interessante è che fino ad oggi le leghe di alluminio metallico non erano mai state osservate in meteoriti; ne consegue che il campione fiorentino potrebbe rappresentare un nuovo tipo di corpo extraterrestre, molto probabilmente risalente a 4,5 miliardi di anni fa, coincidente con la formazione del sistema solare. Ciò che rimane da determinare è come le collisioni di meteoriti/asteroidi abbiano portato alla formazione dei quasicristalli.

#### La spedizione scientifica in Chukotka: "cercando un ago in un pagliaio ai confini del mondo"

Tutto ciò che è stato descritto precedentemente è stato ottenuto da dati acquisiti sul campione appartenente alle collezioni del Museo di Firenze. Nell'estate del 2011, una squadra internazionale di geologi dagli Stati Uniti, dall'Italia e dalla Russia ha condotto una spedizione in Chukotka, montagne del Koryak, Siberia nord-orientale, principalmente per due motivi: 1) cercare nuovi campioni nella regione da cui proveniva il campione fiorentino; 2) studiare nel dettaglio la geologia della zona (Fig. 4). L'attenta analisi di 1,5 tonnellate di argilla ha portato alla scoperta di nuovi grani con caratteristiche tipicamente meteoritiche e contenenti leghe di rame e alluminio, tra cui grani di icosaedrite.

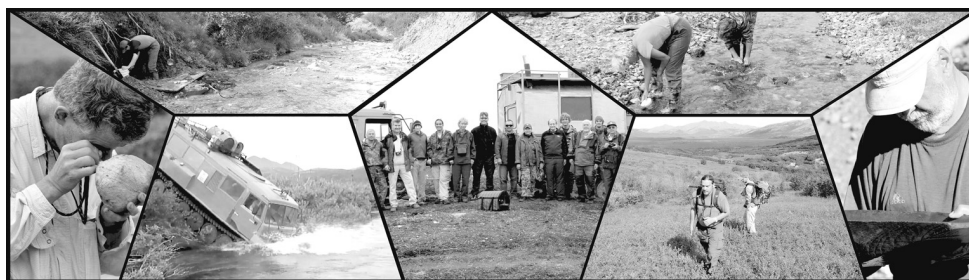


Fig. 4. – Immagini della spedizione in Chukotka, montagne del Koryak, Siberia nord-orientale, mostrate intorno alla foto della squadra internazionale di geologi che vi hanno partecipato (da sinistra a destra): Bogdan Makovskii (accompagnatore), Glenn Macpherson (Smithsonian Institution, USA), Will Steinhardt (Harvard, USA), Christopher Andronicos (Cornell, USA), Marina Yudovskaya (IGEM, Russia), Luca Bindi (Università di Firenze, Italia), Victor Komelkov (accompagnatore), Olga Komelkova (cuoca), Paul Steinhardt (Princeton, USA), Alexander Kostin (BHP Billiton, USA), Valery Kryachko (Voronezh, IGEM), Michael Eddy (MIT, USA), e Vadim Distler (IGEM, Russia).

## Conclusioni

La scoperta del primo quasicristallo naturale dimostra che questi materiali possono formarsi spontaneamente in natura e rimanere stabili per tempi geologici. Tutto ciò supporta l'ipotesi originaria proposta da Levine & Steinhardt (1984), ovvero che i quasicristalli hanno lo stesso status dei cristalli come forma stabile della materia. Dal punto di vista delle scienze geologiche, trovare un quasicristallo in natura apre una nuova era per questa disciplina espandendo drasticamente il catalogo delle sostanze che la natura può formare.

Rimane una ulteriore opportunità di giocare un ruolo da protagonista per la mineralogia: la ricerca di nuovi esempi naturali potrebbe infatti portare alla scoperta di nuovi quasicristalli stabili che ancora non sono stati osservati in laboratorio.

## Bibliografia

- BINDI L., EILER J.M., GUAN Y., HOLLISTER L.S., MACPHERSON G.J., STEINHARDT P.J., YAO N. 2012. Evidence for the extra-terrestrial origin of a natural quasicrystal. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109: 1396-1401
- BINDI L., STEINHARDT P.J., YAO N., LU P.J. 2009. Natural quasicrystals. *Science* 324: 1306-1309
- BINDI L., STEINHARDT P.J., YAO N., LU P.J. 2011. Icosahedrite, Al<sub>63</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>13</sub>, the first natural quasicrystal. *American Mineralogist* 96: 928-931
- LEVINE D., STEINHARDT P.J. 1984. Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Physical Review Letters* 53: 2477-2480
- LU P.J., DEFFEYES K., STEINHARDT P.J., YAO N. 2001. Identifying and indexing icosahedral quasicrystals from powder diffraction patterns. *Physical Review Letters* 87: 275507-1-275507-4
- PENROSE R. 1974. The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. *Bulletin of the Institute of Mathematics and Its Applications* 10: 266-271
- RAZIN L.V., RUDASHEVSKIJ N.S., VYALSOV L.N. 1985. New natural intermetallic compounds of aluminium, copper and zinc – khatyrkite CuAl<sub>2</sub>, cupalite, CuAl and zinc aluminides – from hyperbasites of dunite-harzburgite formation. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva* 114: 90-100 (in Russian)
- SHECHTMAN D., BLECH I., GRATIAS D., CAHN J.W. 1984. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters* 53: 1951-1954