CRISTALLI OTTIMALI

LUCA GRANIERI

Il 2014 è stato dichiarato dall'ONU anno della cristallografia ([6, 1]). In questo articolo vogliamo cogliere l'occasione per discutere alcuni aspetti matematici connessi con questa particolare disciplina. Certamente, i cristalli esercitano un enorme fascino, basti pensare ai cristalli di ghiaccio (neve) o ai minerali preziosi (diamanti, ecc.), per la regolarità delle loro forme e i meravigliosi colori che essi riflettono. Ma come si formano queste peculiari strutture geometriche? Da cosa dipende la loro regolarità?

1. Il problema di Wulff

Tipicamente, un cristallo si accresce grazie all'interazione tra un materiale e un mezzo (fluido) esterno al cristallo stesso. Questa interazione avviene attraverso il contatto tra la superficie del cristallo e il mezzo. Le forze di contatto agenti sulla superficie in qualche modo *plasmano* la forma del cristallo producendo una *energia di superficie*. Per cristalli *piccoli*, per i quali si possa cioè trascurare il contributo dovuto a forze di volume (come la gravità ad esempio), si può individuare in questa energia di superficie il responsabile della forma finale del cristallo. Nel 1901 ([15]) il cristallografo G. Wulff suggerì la possibilità che la forma finale del cristallo fosse dovuta ad un *principio di minimo*. Sommariamente, il cristallo *riarrangia* la sua forma geometrica, lasciando invariato il suo volume, in modo da rendere l'energia di superficie più piccola possibile. Dunque, a parità di volume occupato, tra tutte le forme geometriche possibili il cristallo, per così dire, *sceglie* la forma geometrica che minimizza la conseguente energia di superficie.

Se indichiamo con K il cristallo e con ∂K la sua superficie, si è soliti assumere che l'interazione in un punto x della superficie ∂K con il mezzo esterno dipenda dalla perpendicolare (versore normale) $n(x)$ alla superficie in quel punto. Se $\Gamma(n(x))$ denota la densità di energia nel punto x, allora l'energia totale di superficie è la *somma* di tutte queste densità di energia lungo tutta la superficie ∂K. Dal punto di vista matematico, la *somma* di queste (*infinite*) quantità conduce al calcolo di un *integrale*. Il simbolo di integrale ($\int$), se vogliamo, denota proprio una *esse stilizzata* che sta ad indicare una *somma*, anche se in senso piuttosto generalizzato. Se indichiamo con $d\mathcal{H}^2(x)$ una porzione *elementare* 2-dimensionale di superficie, ovvero una porzione di superficie talmente piccola da poterla considerare *quasi puntiforme*, allora l'energia *elementare* di superficie è il prodotto (densità $\times$ area) $\Gamma(n(x))d\mathcal{H}^2(x)$.

Allora, l'energia totale di superficie è la *somma* di tutte queste energie *elementari*, ovvero l'integrale (di superficie) $\int_{\partial K} \Gamma(n(x))\, d\mathcal{H}^2(x)$. Allora, il problema di Wulff è il seguente

$$Minimizzare \left\{ \int_{\partial K} \Gamma(n(x))\, d\mathcal{H}^2(x) \ : \ Volume(K) = V \right\}.$$

Le soluzioni del problema di Wulff, quando si sanno trovare, sono anche dette *forme di Wulff.* Il fatto è che nella sua generalità, il problema di Wulff risulta piuttosto complicato ed è a tutt'oggi oggetto di numerosi studi. Lo studio teorico del problema di Wulff è ad esempio importante per le nano-tecnologie. Conoscendo le *forme di Wulff* è in qualche modo possibile progettare e realizzare nano-cristalli che abbiano certe desiderate proprietà.

Osserviamo esplicitamente che quello di Wulff è una generalizzazione del *problema isoperimetrico.* Infatti, se la densità di energia è costante, allora l'energia totale di superficie da considerare coincide proprio con la misura della superficie del cristallo. In tal caso il problema di Wulff si riduce a quello di determinare la forma geometrica che a parità di volume realizza la superficie minima possibile. La soluzione in tal caso è ben nota ed è la sfera. Per un'introduzione ad alcune tematiche connesse con il problema isoperimetrico si veda ([2, 4, 8, 9, 10]).

Da certi punti di vista, la forma sferica per un cristallo è un po' insolita. Il fatto è che abbiamo ottenuto la sfera nel caso di una densità di energia costante, che risulta essere cioè perfettamente *isotropa*, ovvero sempre uguale qualunque sia la direzione considerata nello spazio. Tuttavia, molti materiali presentano un comportamento di tipo *anisotropo* e la densità superficiale di energia varia a seconda della direzione che si considera nello spazio. Proprio il comportamento anisotropo può produrre le tipiche forme *sfaccettate.*

In effetti, il caso in cui è *sempre* possibile determinare esplicitamente la forma di Wulff (unica a meno di traslazioni) è quello in cui la densità di energia Γ possiede le proprietà matematiche adatte a definire una *distanza* tra i punti dello spazio. Più precisamente, in termini tecnici si tratta di una *norma.* Ogni volta che si ha a disposizione una distanza è possibile definire la *sfera.* Come tutti sanno, la sfera è semplicemente il luogo dei punti che hanno distanza da un centro inferiore al raggio. Se la distanza utilizzata è l'usuale distanza euclidea che usiamo tutti i giorni, allora la sfera è esattamente la bella palla rotonda che tutti riconosciamo come tale. Ma se cambiamo la nozione di distanza, allora cambia anche la forma della conseguente sfera. E di modi per definire delle distanze ce ne possono essere tantissimi.

Per fare qualche esempio, consideriamo per semplicità il piano, in relazione alla figura 1, ogni punto P del piano è individuato da due coordinate (x, y). L'usuale distanza euclidea (dall'origine degli assi) corrisponde alla formula $\sqrt{x^2+y^2}$ e la conseguente sfera (di centro l'origine degli assi) è il consueto cerchio. Se invece consideriamo

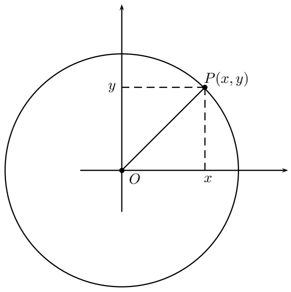

FIGURA 1. Sfera euclidea nel piano, $dist(P,O)=\sqrt{x^2+y^2}$.

come distanza il massimo tra le coordinate (in valore assoluto) allora la conseguente sfera è un quadrato. Un altro esempio di distanza potrebbe essere data dalla formula $|x|+|y|$. In figura 2 riportiamo le sfere nel piano relative a queste differenti distanze.

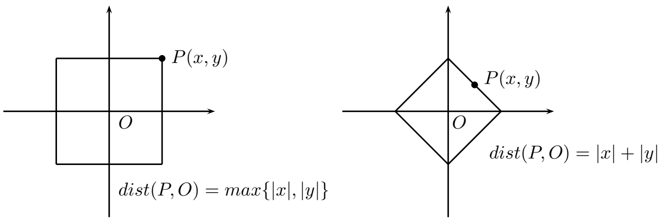

FIGURA 2. Esempi di sfere per differenti distanze nel piano.

Pertanto, un quadrato può essere pensato come una sfera ma rispetto ad una distanza diversa da quella euclidea.

Nel caso specifico in cui la densità di energia superficiale sia (o induca una) norma, e quindi una distanza, la forma di Wulff è sempre una sfera ma rispetto ad un'altra distanza ancora. Precisamente, si tratta della distanza corrispondente alla *norma duale*. Nel caso in cui Γ corrisponda alla distanza euclidea, la forma di Wulff risultante è ancora la sfera euclidea. Mentre per la distanza $|x|+|y|+|z|$ la forma di Wulff è un cubo.

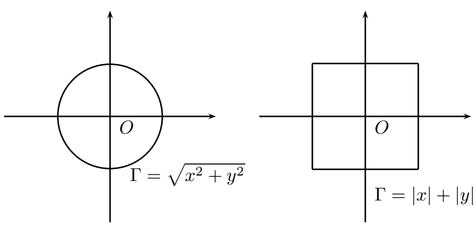

FIGURA 3. Esempi di forme di Wulff nel piano.

2. Volume e instabilità

Nel caso in cui il cristallo non sia piccolo, all'energia di superficie va aggiunto un termine che tiene conto di un'energia di volume. L'interazione tra questi due termini rende il problema da molti punti di vista ancora più complesso, e anche per questo molto interessante. Per alcuni risultati parziali in questa direzione si veda ad esempio ([14, 11, 3, 12, 5]).

Nella maggior parte dei casi le forme cristalline ci abituano ad una essenziale regolarità, tipicamente ottenuta incastrando tra loro facce piane. Ma la natura è piena di sorprese. Ci sono casi in cui le configurazioni piatte possono risultare *instabili* energeticamente. Tale fenomeno è noto come instabilità di Asaro-Tiller-Grinfeld ([13]) per la quale un cristallo (o più in generale un materiale elastico) può passare da una configurazione *piatta* ad una *corrugata* abbassando conseguentemente la propria energia.

Riferimenti bibliografici

[1] D. Aquilano, 2014: Anno della Cristallografia. Quattro secoli di avventura, Emmeciquadro N.52, Marzo 2014.
[2] R. Courant and H. Robbins, Che cos'è la Matematica? Boringhieri, 1983.
[3] P. D'Ambrosio, D. De Tommasi, L. Granieri, F. Maddalena, A surface energy approach to the mass reduction problem for elastic bodies, IMA Journal of Applied Mathematics **74** (2009), 934-949.
[4] P. D'Ancona, E. Montefusco, Il Dubbio di Didone
[5] R. Fosdick, L. Granieri, F. Maddalena, Reformation Instability in Elastic Solids, Journal of Elasticity, **107**, No. 2 (2012), 131-150.
[6] C. Giannini, L. De Caro, Cristallo o non cristallo, questo è il dilemma, Sapere Aprile 2014.
[7] E. Giusti, La Matematica in Cucina, Boringhieri, 2004.
[8] L. Granieri, Elementi di Matematica, Matematica Elementare pre-Universitaria, Edizioni La Dotta, 2013.
[9] L. Granieri, Sulla misura del cerchio, Alice e Bob, Pristem, Aprile 2013.
[10] L. Granieri, Ottimo in Matematica, in preparazione.
[11] L. Granieri, F. Maddalena, Optimal shapes in force fields, Journal of Convex Analysis Vol. **15** no. 1 (2008), 17-37.
[12] L. Granieri, F. Maddalena, On some variational problems involving volume and surface energies, Journal of Optimization Theory and Applications, Vol. 146, Issue 2 (2010), 359-374.
[13] M.A. Grinfeld, The stress driven instability in elastic crystals: Mathematical models and physical manifestations, J. Nonlinear Sci. 3 (1993), 35-83.
[14] R. J. McCann, Equilibrium shapes for planar crystals in an external field, Commun. Math. Phis. 195 (1998), 699-723.
[15] G. Wulff, Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachsthums und der Auflosung der Krystallflachen, Zeitschrift fur Krystallographie und Minerologie, v 34, pp 449-530, 1901.

Luca Granieri
Dipartimento di Matematica
Politecnico di Bari e
Dipartimento di Matematica e Applicazioni
Università Federico II di Napoli
`luca.granieri@unina.it, granieriluca@libero.it`