

In primo piano:

- Un interessante editoriale di Giorgio Spinolo sui cristalli aperiodici
- Ampio reportage sull'ICT 2016 di Wuhan
- Agende già piene per le conferenze 2017

L'Editoriale

Sui cristalli aperiodici

di Giorgio Spinolo*

Non è certamente frequente imbatterci in argomenti che ci costringano a rivedere in modo radicale paradigmi concettuali consolidati. Il caso dei *cristalli aperiodici* è certamente uno di questi.

Già il nome sembra una contraddizione in termini e certamente non aiuta a capire. L'argomento, poi, è sovente riportato nella letteratura in modo frammentario e i suoi aspetti concettuali unificanti rimangono sostanzialmente sconosciuti a gran parte della comunità scientifica, anche se in realtà non è raro, sia nella chimica di base, sia nella scienza dei materiali, incontrare cristalli aperiodici di vari tipi: valgono per tutti gli esempi del carbonato di sodio e degli ossidi superconduttori ad alta T_c .

Ma andiamo con ordine. La familiare esposizione dello stato cristallino della materia passa attraverso la simmetria traslazionale tridimensionale (scriverò

ST3D). Ci è stato insegnato che una struttura cristallina è precisata dalla combinazione di un reticolo di traslazione con una "base" materiale. Il reticolo è un'astrazione che raggruppa tutte le combinazioni lineari a coefficienti interi di tre vettori non-coplanari. La base è costituita dagli elementi strutturali (atomi, ioni,...) contenuti in una cella elementare e riprodotti nelle altre celle dalle operazioni di ST3D rappresentate dal reticolo. Certo, una struttura cristallina può avere altre simmetrie, e nella maggior parte dei casi le ha, ma la simmetria rappresentata dal reticolo è quella *essenziale*, così si dice di consueto, *per avere un cristallo*.

Sempre seguendo la consueta presentazione, dalla ST3D si ricavano quelli che riconosciamo come risultati fondamentali:

- ordine a lungo raggio
- diffrazione

"discreta" (invece della diffusione continua presentata dalle strutture amorfe).

Il fatto veramente sorprendente è che questi due "effetti" possono presentarsi anche *in assenza* di quella che è normalmente presentata come "causa" necessaria, cioè la ST3D. Si tratta di una scoperta che sconvolge un quadro concettuale consolidato, fondato fin nel secolo XIX, cioè decenni prima della sua verifica sperimentale. È relativamente recente, è emersa lentamente e faticosamente in distinte fasi di ricerca e alla fine ha portato a ridefinire lo stesso significato del termine "cristallo", che ora possiamo intendere come un'organizzazione della materia che ha ordine a lungo raggio e manifesta diffrazione discreta, indipendentemente dal fatto che le due proprietà possano essere derivate da una

(Continua a pagina 4)

Bollettino dell'Associazione Italiana di Termoelettricità



Wuhan ha ospitato l'ICT 2016

Snyder apre un fronte di studio teorico sui termoelettrici organici



Seconda keynote di Goldsmid ad un ICT

ICT 2016: cronache da Wuhan

di *Dario Narducci*

L'International Conference on Thermoelectrics quest'anno si è tenuta in Cina, e questo ha comportato una presenza estremamente ridotta di ricercatori europei e, in particolare, di quelli italiani. Per chi ama i numeri, l'ICT-ACT 2016 ha visto una partecipazione di più di 800 congressisti provenienti da 29 paesi. Due gli italiani presenti, per cui appare forse utile che uno dei due dia un resoconto di quanto ho avuto modo di vedere e di sentire a Wuhan.

Confrontato con l'ICT di Dresda, non ho esitazioni a dire che l'ICT cinese è stato molto meno stimolante. Questo non vuol dire che sia stato un convegno di basso livello, solo che, forse anche per ragioni congiunturali, il volume di idee nuove e di proposte innovative è stato decisamente più limitato. Complessivamente, la sensazione è stata quella di una fase di riflessione all'interno dalla comunità scientifica, esaurita la grande spinta alla riduzione della conducibilità termica nei materiali termoelettrici, che ha ormai raggiunto i suoi limiti fisici. Poche quindi le idee completamente nuove, e molto lo sforzo di sistematizzazione e di ottimizzazione dei materiali.

Le *keynotes* di apertura del

convegno sono state affidate a Goldsmid (South Wales, Australia) e a Uher (U. of Michigan, USA). Uher ha presentato in dettaglio l'iniziativa di collaborazione tra Stati Uniti e Cina sui materiali termoelettrici, ampiamente finanziata dai governi dei due paesi e che ha al proprio centro appunto l'Università del Michigan. Tra le tematiche oggetto di analisi anche alcune di natura applicativa, legate ad esempio allo sviluppo di sistemi ibridi fotovoltaico-termoelettrici per lo sfruttamento dell'energia solare. Sul versante dei materiali, grande attenzione ai silicuri, e alle loro potenziali applicazioni nei bruciatori.

Tra gli interventi delle sessioni parallele, particolarmente stimolante quello di Scullin, della *Alphabet Energy*, che ha condiviso con l'auditorio la sua lettura degli spazi commerciali aperti per il termoelettrico. Dal punto di vista di Scullin, i generatori termoelettrici devono competere naturalmente con gli ORC, che sono in grado di efficienze reali del 5% (a fronte del dichiarato 10%) intorno a temperatura ambiente. Questo comporta che lo spazio effettivamente disponibile per i generatori termoelettrici cade necessariamente nel-

la regione del sub-MW per temperature superiori ai 300 °C. Molto netta inoltre la conclusione relativa alla impossibilità degli STEG di competere con le attuali celle fotovoltaiche. Questa analisi comporta una selezione naturale verso materiali termoelettrici come le tetraedriti, e verso ambiti applicativi di harvesting puro, cioè di scenari in cui non sia altrimenti disponibile energia elettrica (tipicamente impianti di distribuzione di gas nei quali i combustori possono agire come sorgenti locali di potenza elettrica). Dal punto di vista della ricerca sui materiali Scullin conferma inoltre come materiali con ZT superiore a 0.5 siano ampiamente qualificati per passare in produzione, purché essi presentino anche caratteristiche meccaniche accettabili (modulo di Weibull > 6 e tensioni di snervamento (yield strength) superiore a 35 MPa) unitamente ad una riproducibilità migliore del 10%, temperatura di operatività compresa tra 50 e 400 °C e metallizzazioni capaci di sopravvivere in aria nello stesso intervallo di temperatura con un degrado $< 5\%$. Ovviamente, importante anche la possibilità di avere una catena di distribuzione dei *raw materials* pari o mi-

(Continua a pagina 3)

Anno 3, Numero 3

(Continua da pagina 2)

gliore a quella attualmente disponibile per il rame. A domanda, Stalin non esclude l'importanza che il termoelettrico potrebbe assumere nel campo del *microharvesting*, rimarcando tuttavia come la struttura di costo per questa classe di applicazioni sia completamente differente da quella dei materiali per applicazioni di *macroharvesting*.

Buone notizie sul fronte delle applicazioni spaziali per l'Europa. Fleurial ci ha informato di come l'Europa si sia finalmente muovendo anche nel settore aerospaziale per la realizzazione di dispositivi RTG basati su americio 241.

Don Morelli ha poi relazionato sul ruolo svolto dalla anarmonicità in molti materiali termoelettrici, evidenziandone il ruolo giocato sulle proprietà termoelettriche della tetraedrite. Morelli ha inoltre rimarcato le difficoltà incontrate sia ad ottenere tetraedriti di tipo p sia ad incrementare in maniera significativa

il fattore di potenza di questa classe di materiali.

I materiali organici hanno avuto un ruolo non marginale all'interno della conferenza, pur evidenziando le due difficoltà principali nello sviluppo di materiali termoelettrici performanti, legati alla riproducibilità del materiale stesso e all'assenza di una teoria in grado di guidarne lo sviluppo e l'innovazione. Interessante da questo punto di vista la comunicazione di Stephen Kang, ricercatore del gruppo di Jim Snyder, che ha presentato in due presentazioni una prima teoria dei processi di trasporto nei sistemi organici in grado di dare ragione delle osservazioni sperimentali fin qui raccolte. L'approccio è di tipo percolativo a partire dall'ipotesi che un materiale organico possa essere considerato come un sistema a due componenti di cui uno perfettamente isolante e l'altro con conducibilità dipendente dalla energia. Ne risulta un regime di trasporto limitato dalla con-

ducibilità e della distribuzione della componente conduttiva come pure in maniera significativa del livello di ordinamento del nanocomposito.

Sul versante dei materiali inorganici, Wan, ricercatore del gruppo di Koumoto, ha presentato un interessante studio sui superreticoli naturali (intercalati), che si prestano anche all'impiego per la realizzazione di materiali ibridi organico-inorganico in cui la fase organica risulti ordinata dalla struttura inorganica ospitante.

Ulteriori contributi relativamente alle applicazioni sono stati portati da Vashace della NCSU che ha presentato un'analisi delle caratteristiche richieste per un dispositivo per il *body heat harvesting*, rimarcando l'importanza che un materiale termoelettrico sia non solo flessibile ma anche deformabile per poter garantire un idoneo contatto termico con la pelle.

Appuntamento per il 2017 a Pasadena, USA, dal 30 luglio al 3 agosto 2017.



Kyoto attende l'IUMRS 2017 e la seconda conferenza dell'AAT

L'ESA apre le porte agli RTG?

Convegni e scuole

Si avvicina la data dell'[ECT 2016](#) di Lisbona, che si terrà dal 20 al 23 settembre. Ricordiamo che i manoscritti da pubblicare (dopo peer-review) su *Materials Today: Proceedings, Energy Conversion and Management* o *Energy* devono invece essere trasmessi entro il 10 settembre.

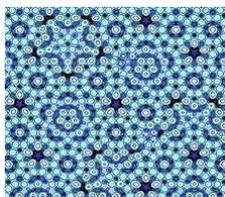
Pochi giorni dopo, dal 28/9 all'1/10 si terrà invece a Dubrovnik la [Zing Conference sui Functional Energy Materials](#), in buona parte dedicata ai termoelettrici. Mano ai calendari per il 2017. [ICT 2017](#) a Pasadena dal 30/7 al 3/8/17. A seguire dal 27 agosto al 1/9/17 Kyoto ospita

l'[IUMRS 2017](#), con una sessione sui termoelettrici organizzata da Paolo Mele che fungerà anche da convegno annuale dell'*Asian Association of Thermoelectricity*. Chiude (per ora) la lista l'imperdibile [ECT 2017](#) di Padova, dal 25 al 27 settembre 2017.



Interessante intervento di Scullin all'ICT 2016

Bollettino dell'Associazione Italiana di Termoelettricità



Quasi cristalli

Com'è
possibile avere
ordine a lungo
raggio senza
simmetria
traslazionale?



Giorgio Spinolo è ordinario di chimica fisica all'Università di Pavia

L'Editoriale

(Continua da pagina 1)

ST3D (i cristalli ordinari) oppure no (i cristalli aperiodici).

Com'è possibile avere ordine a lungo raggio senza ST3D ?

Sostanzialmente in tre modi, noti come a) quasicristalli, b) cristalli modulati, c) cristalli compositi.

I *quasi-cristalli* sono abbastanza conosciuti, grazie anche al premio Nobel 2011 per la chimica al loro scopritore D. Shechtman. Un caso tipico (QC assiali) è costruito su piani dotati di simmetria rotazionale di *ordine diverso* da 2, 3, 4, 6, e quindi incompatibili con la ST3D, impilati con periodicità regolare lungo la perpendicolare. Sperimentalmente sono stati trovati QC assiali con assi 8, 10 e 12.

I *cristalli modulati* sono i più semplici da illustrare, dato che conservano una struttura periodica 3D di riferimento, modificata però da una *modulazione incommensurata* relativa allo scostamento che, rispetto alla struttura di riferimento, è presentato: a) dalle posizioni atomiche in successive celle elementari (modulazione di posizione), oppure b) dalla loro natura chimica (modulazione di composizione), oppure c) dal mo-

mento magnetico (modulazione magnetica).

I *cristalli compositi* sono il caso meno conosciuto. Si basano su un meccanismo di inter-compenetrazione tra due (o più) sub-unità periodiche in 3D. Ne sono stati riconosciuti due tipi fondamentali: colonnari e strati. Come schematizzato nella figura, i primi sono costituiti da arrangiamenti bidimensionali di unità colonnari che nella direzione perpendicolare presentano ripetizioni tra loro incommensurate. I compositi a strati sono idealmente costruiti impilando strati differenti aventi in comune un solo lato delle maglie bidimensionali, mentre i "secondi" lati sono diversi e incommensurati. In entrambi i casi, ciascuna sub-unità agisce poi sulle altre modulandone le caratteristiche. L'incommensurabilità delle costanti reticolari produce incommensurabilità delle reciproche modulazioni. Non si conoscono motivi che limitino il numero di sub-unità (strati, colonne) che si possono combinare in un cristallo aperiodico composito. Nei compositi colonnari, una sub-unità può essere un *framework* 3D e ci sono esempi di tre strutture inter-compenetrate. È chiaro che occorre evitare di confondere i cristalli aperiodici compositi con i *sistemi*

compositi, che sono sistemi eterogenei cioè polifasici.

Può stupire che i cristalli aperiodici modulati e compositi in realtà siano ancora descritti da un *unico* reticolo, che è ora di dimensioni 4, 5, oppure 6: la struttura nello spazio fisico è vista allora come una sezione 3D dello spazio astratto più ampio, mentre la simmetria richiede a sua volta estensioni sovradimensionali dei gruppi spaziali. Sono aspetti certamente difficili da descrivere in termini semplici e da visualizzare graficamente in modo completo.

Per quanto riguarda la diffrazione, da un monocristallo aperiodico si ottiene in ogni caso una serie di spot. Sono particolarmente note e illustrative in proposito le figure di diffrazione a simmetria 5 di molti quasicristalli. Nei sistemi modulati, i riflessi alla Bragg della struttura di riferimento sono accompagnati da *satelliti* dovuti alla modulazione. I cristalli compositi presentano riflessi di molti tipi: i riflessi di base (dovuti soltanto all'una o all'altra delle sub-unità considerate come normali strutture 3D), i riflessi comuni e i satelliti (dovuti alle spaziature condivise tra le sub-unità e rispettivamente indipendenti o no

(Continua a pagina 5)

Anno 3, Numero 3

L'Editoriale

(Continua da pagina 4)

dalle modulazioni).

Infine, una nota sgradita. La mancanza della ST3D significa anche che non si può ricorrere al teorema di Bloch e alle sue conseguenze, quali la costruzione della struttura a bande per gli elettroni e lo spettro fononico: l'esistenza di una simmetria reticolare in uno spazio a dimensione > 3 non risolve il problema. Si può arrivare a qualche risultato utile prendendo un'opportuna struttura periodica intesa come limite per modulazione zero di un cristallo aperiodico e poi, per così

dire, accendere gradualmente la modulazione. Dal punto di vista computazionale, nel caso di cristalli modulari e compositi, è frequentemente percorsa la via di trattare opportune super-celle, cioè ridursi in sostanza al caso di modulazioni commensurate.

Segnalo agli interessati due libri editi dalla IUCr [S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography* e G. Chapuis, M. de Boissieu, T. Janssen, *Aperiodic crystals: from modulated phases to quasicrystals*, entrambi Oxford University Press, 2007] che riportano dettagliatamente la classificazione dei cristalli aperiodici, numerose illustrazioni di

strutture trovate sperimentalmente, la trattazione della simmetria e delle relazioni tra proprietà e simmetria e i metodi di determinazione strutturale, oltre alla precisa definizione di cristallo aperiodico secondo la IUCr. Un'introduzione più agile può essere una conferenza ai Lincei [G. Chapuis, A. Arakcheeva, *The aperiodic nature of incommensurately modulated structures*, Rend. Fis. Acc. Lincei. 24 (2013) 77–84].

* Dipartimento di Chimica, Università di Pavia

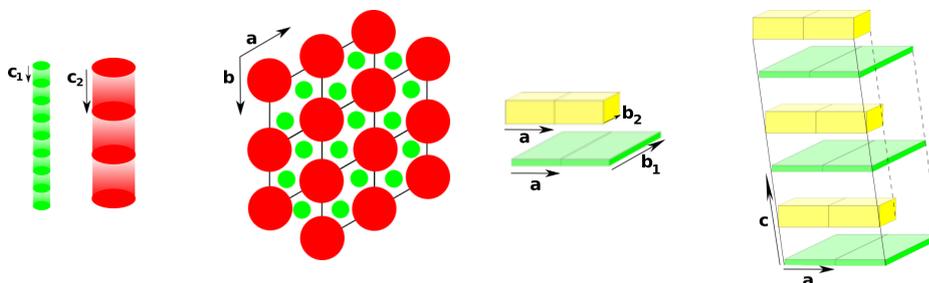


Illustrazione schematica di cristalli aperiodici di tipo composito. Da sinistra a destra: le sub-unità di un composito colonnare; la disposizione delle colonne; le sub-unità di un composito a strati; l'impilaggio degli strati. I rapporti c_1/c_2 e b_1/b_2 sono irrazionali. Gli schemi di destra illustrano la struttura dell'ossido termoelettrico solitamente scritto come $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ma in realtà $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_x$: le parentesi indicano gli strati e $x = b_1/b_2 \approx 1.61$.

Bandi

Alcune opportunità per i più giovani.

La Swansea University (UK) bandisce una [PhD studentship](#) (con borsa) sui materiali termoelettrici. Scadenza a fine luglio.

Il dipartimento di scienza dei materiali dell'Università di Milano

Bicocca bandisce [sei assegni di ricerca](#). Una posizione è sul termoelettrico (materiali e dispositivi per ibridi fotovoltaico-termoelettrico). Scadenza per le domande l'11 agosto 2016. Per info: dario.narducci@unimib.it

Infine informiamo quanti non lo avessero già saputo che il MIUR sembra aver terminato la valutazione delle domande PRIN 2015. Attendiamo i responsi e le assegnazioni, che si spera non giungano ai fortunati vincitori nel 2017...

Associazione Italiana di Termoelettricità

Presidente: Dario Narducci
Segretario Generale: Monica Fabrizio
Comitato Esecutivo: Stefano Boldrini, Carlo Fanciulli, Giovanni Pennelli
Consiglio Direttivo: Umberto Anselmi-Tamburini, Simone Battiston, Alberto Castelleri, Bruno Lorenzi, Antonella Rizzo

Posta elettronica:
associtalte@gmail.com
Twitter: @AIT_ItTS
Sito web: ait.ieni.cnr.it
AIT è anche su [Facebook](#) e su [LinkedIn](#)



L'Associazione Italiana di Termoelettricità

Dallo Statuto dell'AIT:

“La Associazione ha lo scopo di promuovere lo studio e la ricerca nel settore dei fenomeni termoelettrici e delle loro applicazioni e in particolare (a) di favorire e incrementare la ricerca scientifica nel settore della termoelettricità; (b) di divulgare la conoscenza dei fenomeni termoelettrici e l'importanza delle loro applicazioni nel quadro del benessere e del progresso nazionale, europeo e mondiale; (c) di attivare e mantenere relazioni con associazioni, società ed organizzazioni nazionali di altri paesi aventi analoghi scopi e con la European e la International Thermoelectric Society; (d) di promuovere e favorire lo studio dei fenomeni termoelettrici nelle università e nelle scuole di ogni ordine e grado.”

AIT su
Internet:
ait.ieni.cnr.it

Come iscriversi all'AIT

Il modulo di iscrizione è [scaricabile](#) dalla rete.

Sono disponibili tre livelli di associazione:

- socio junior, riservato a chi ha fino a 35 anni e a quanti, indipendentemente dall'età, non abbiano un lavoro né fisso né temporaneo al momento dell'iscrizione (la borsa di dottorato *non* è un lavoro -- né temporaneo né tanto meno fisso). La quota di iscrizione è di 25 €;
- socio attivo, con una quota di iscrizione pari a

50 €;

- socio sostenitore, con una quota di iscrizione di 100 € — una forma associativa pensata per chi volesse (e potesse) sostenere con uno sforzo speciale la crescita dell'AIT.

Tutti i soci (juniores, attivi e sostenitori) partecipano alla attività dell'Associazione con gli stessi diritti e doveri.

Come meglio specificato nel modulo di iscrizione, la quota associativa può essere saldata con bonifico

bancario. Su richiesta verrà rilasciata una ricevuta di pagamento oltre ovviamente alla tessera associativa.