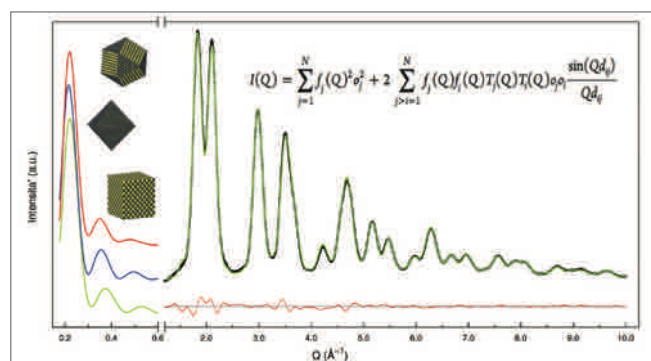


TECNICHE DI “X-RAY TOTAL SCATTERING” PER LA CARATTERIZZAZIONE DI NANOMATERIALI

La complessità di materiali nanostrutturati richiede lo sviluppo di tecniche avanzate per la loro completa caratterizzazione strutturale e microstrutturale. Tra di esse, i metodi sperimentali e di modeling fondati sulla Equazione di Scattering di Debye costituiscono uno strumento innovativo per determinare stechiometria, struttura, dimensioni, forma e difettività di tali materiali.



La disposizione ordinata e periodica degli atomi in materiali cristallini ha consentito alle tecniche diffrattometriche, nel corso degli ultimi cent'anni, la caratterizzazione strutturale di migliaia di specie chimiche (elementi, minerali, materiali molecolari, polimeri, farmaci e proteine, etc.), confidando nella tacita assunzione che campioni reali (fino alla scala micrometrica) e cristalli idealmente infiniti coincidessero. Tuttavia, materiali “cristallini” di dimensioni nanometriche non soddisfano più tale assunzione: intrinsecamente possono esibire solo un ordine a corto raggio; inoltre, l'elevata quantità di atomi che si trova in prossimità della superficie (spesso la frazione maggioritaria) percepisce un intorno chimico/energetico diverso rispetto agli atomi che si trovano all'interno della nanoparticella. Ne conseguono effetti di superficie che possono indurre modifiche strutturali e microstrutturali significative, spesso di non facile predizione, in particolare quando la dimensione dei domini cristallini si estende a pochi (o a poche decine di) nanometri. Tali effetti possono essere ulteriormente e variamente condizionati da molecole di leganti spesso utilizzate per controllare la crescita delle nanoparticelle e/o come agenti passivanti. Un tale comportamento è stato sperimentalmente osservato in diversi metalli, ossidi, semiconduttori, (bio)ceramiche, polimeri e in molti altri sistemi molecolari. Se da un lato la disposizione atomica modificata può fornire nuove ed uniche proprietà chimico-fisiche (ottiche, elettroniche, catalitiche, magnetiche, etc.) non presenti

nello stesso materiale alla scala massiva, d'altro canto, tale circostanza rende l'assunzione che la disposizione atomica alla nanoscala sia quella nel materiale massivo (come comunemente riportato) una semplificazione eccessiva. Di concerto, l'attenzione della comunità scientifica e industriale verso nuove proprietà tecnologicamente avanzate ed i vantaggi che le stesse potrebbero portare alla nostra vita di tutti i giorni, hanno aperto nuovi scenari in questo campo. Infatti, nuove vie di sintesi di nanoparticelle sono continuamente sperimentate e proposte, per ottimizzare il controllo della dimensione, della forma (in *nanorods*, *nanowires* e *nanoplatelets*), delle organizzazioni supramolecolari e dell'auto-assemblaggio di nano-oggetti complessi e di loro ibridi. Ciononostante, le dimensioni limitate dei materiali alla nanoscala e la loro crescente complessità al diminuire della taglia hanno messo in evidenza i limiti dei metodi cristallografici convenzionali. La diffrazione da polveri di raggi X e neutroni, ovvero la tecnica principe nello studio di *materiali reali complessi* a scala atomica, ha raggiunto, ai giorni d'oggi, un alto livello di maturità. Questi metodi sono attualmente in largo uso per la caratterizzazione della struttura e della microstruttura di campioni microcristallini, tramite la modellazione dell'intera traccia di diffrazione, in presenza di picchi Bragg, con l'approccio *à la* Rietveld [1]. Tuttavia, le tracce di diffrazione raccolte da materiali nanocristallini mostrano uno scattering di Bragg particolarmente ampio (in termini angolari), e comunque debole, e una quantità significativa di intensità diffusa (*tra e sotto* i picchi di Bragg), generata dalle dimensioni limitate, da effetti di forma ed estesa presenza di difetti (Fig. 1) [2]. L'approccio Rietveld, per come definito, non è in grado di estrarre la non trascurabile quantità di informazione contenuta nell'intensità diffusa, rendendo l'analisi con tali metodi approssimata e, in alcuni casi, insufficiente. Pertanto, nasce l'esigenza di sviluppare, sia dal lato sperimentale che di modellizzazione, tecniche diffrattometriche avanzate, capaci di utilizzare la totalità dell'informazione presente nel dato misurato, al fine di poter interpretare correttamente le proprietà funzionali in termini di struttura e microstruttura del campione e di indirizzare la sintesi e la produzione di nanomateriali altamente performanti. Dato che il formalismo di Bragg fallisce, l'attenzione deve essere principalmente rivolta a quei metodi che intrinsecamente trattano l'intera traccia di *scattering*. Tali metodi cadono sotto il nome di tecniche di Total

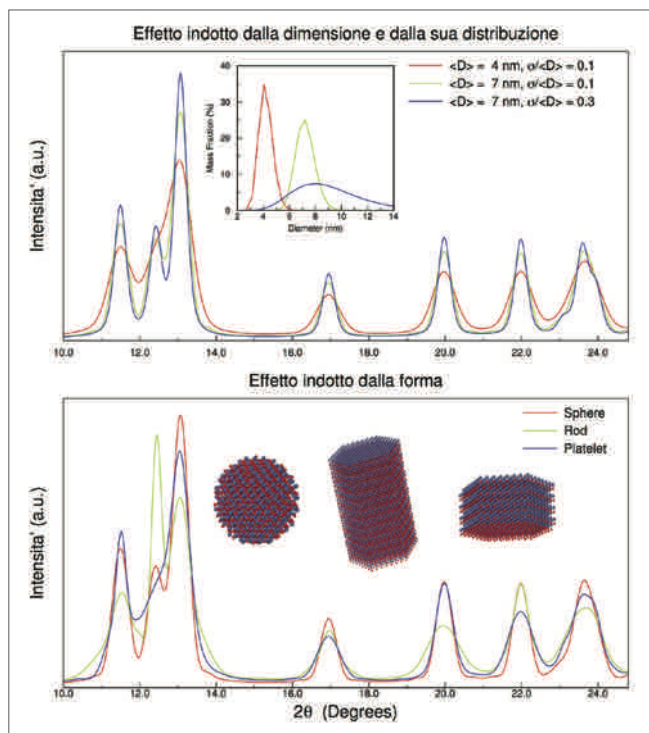


Fig. 1 - In alto: simulazioni di tracce di X-ray Total Scattering, ottenute con l'approccio DFA e il software DebUsSy, per nanoparticelle isotrope di ZnO a diversa dimensione, e distribuzione (nell'inset); in basso: effetto della forma per nanoparticelle di ZnO di uguale volume

Scattering, come la Pair Distribution Function [3] (PDF) e la Debye Function Analysis [4] (DFA). Mentre la tecnica PDF determina la distribuzione delle distanze interatomiche con una trasformata di Fourier della traccia di scattering sperimentale, l'approccio DFA si basa sulla costruzione di modelli atomistici delle particelle e, utilizzando l'equazione di scattering di Debye (DSE) [5], interpreta la traccia di scattering sperimentale come somma dei contributi dei diversi componenti, calcolati a partire dal set di distanze interatomiche di ogni particella. Le due tecniche sono anche citate con il nome di Total Scattering nello spazio reale (PDF) o reciproco (DFA). In ambedue i casi:

- i) non è necessaria alcuna assunzione sull'ordine della disposizione atomica, svincolandosi pertanto dalla periodicità cristallina insita nei metodi convenzionali;
- ii) è richiesto un rigoroso controllo delle condizioni sperimentali di misura, per poter eliminare dal segnale tutti i contributi di intensità che non provengono dal campione (per esempio dal porta-campione, dall'aria o per fenomeni di fluorescenza o scattering inelastico per effetto Compton).

Nel seguito, l'attenzione verrà focalizzata principalmente sull'approccio DFA, utilizzato presso il To.Sca.Lab di Como, dove è sviluppato in collaborazione con il Paul Scherrer Institut (PSI), illustrandone diversi esempi di applicazione.

La Debye Function Analysis: il metodo

L'equazione di scattering di Debye è stata presentata cent'anni fa, nel 1915 [5]; sebbene costituisca uno strumento essenziale per lo studio di materiali disordinati o alla nanoscala, essa richiede tempi di calcolo formidabili, che ne hanno limitato l'applicazione nel corso dei decenni successivi. Questo problema è stato recentemente superato dalla definizione, e implementazione,

di algoritmi numerici avanzati, che hanno reso l'intero approccio DFA uno strumento potente per determinare struttura, dimensione, forma (e loro distribuzioni), stechiometria e difettualità di nanomateriali.

Come anticipato, la DSE è capace di modellare l'intera traccia di scattering di una qualsiasi nanoparticella. Nel caso reale in cui un campione è costituito da una ben definita popolazione di nanocristalli di taglia differente, si può sommare il loro contributo per riprodurre l'intero pattern di diffrazione, disponibile sperimentalmente (tipicamente, ma non solo, con radiazione da sincrotrone). A questo scopo, le distribuzioni di dimensione e forma (nel caso di morfologie allungate, quali nanorods, o appiattite, quali nanoplatelets), e gli effetti di deformazione del reticolo devono essere, il più correttamente possibile, considerati dalla DSE. In questo modo si riescono a determinare importanti dettagli strutturali e microstrutturali in tempi di calcoli limitati (o comunque accessibili), tramite ottimizzazione di un modello di partenza con procedure iterative. La chiave di volta di questa analisi è stato lo sviluppo di una suite di programmi che, partendo dalla generazione di cluster atomistici e dal calcolo di banche dati di distanze interatomiche opportunamente campionate, permette di riprodurre la traccia sperimentale e di ottimizzare diversi parametri del modello. Tutti questi programmi costituiscono un progetto Open Source chiamato **DebUsSy** (**DE**Bye **US**er **S**Ystem) e sono disponibili per piattaforme Linux e Mac OS X, nella versione 2.0, presso il sito dedicato debussy.sourceforge.net e in toscalab.uninsubria.it.

La filosofia di DebUsSy, che si fonda su un approccio a due fasi descritto in diversi lavori [4, 6], può essere riassunta in tre punti principali:

- 1) la generazione di popolazioni di nanocristalli di forma a scelta (isotropa o anisotropa) e taglia crescente, al fine di descriverne la distribuzione in sistemi reali;
- 2) l'utilizzo di distanze interatomiche campionate (al posto dell'intero set di quelle reali), e di una equazione di Debye modificata, per velocizzare i calcoli;
- 3) l'utilizzo di algoritmi di ottimizzazione iterativi (Simulated Annealing e Simplex) per raffinare i parametri del modello. Questi includono, in maniera non esaustiva, a) la distribuzione della taglia e della forma secondo un modello di curva lognormale mono- o bi-variata; b) la possibilità di trattare le occupanze di sito ed i fattori termici isotropi degli atomi variabili con la taglia delle particelle; c) la possibile deformazione delle distanze interatomiche per effetti di size (con differenti modelli) e d) la presenza di un fondo strutturato, attribuito a contaminanti, descritto da una polinomiale di Chebyshev fenomenologica, da una traccia di scattering di riferimento (un bianco), o da ambedue.

L'intera sequenza è stata automatizzata ed i dati di input minimali, facilmente definibili tramite una ricca interfaccia grafica (GUI), sono: il file *.cif* (da cui si estraggono i parametri di cella, il simbolo del gruppo spaziale ed il contenuto atomico dell'unità asimmetrica), e le informazioni selezionate riguardo la morfologia delle nano-particelle, oltre ad un limite massimo di dimensione delle stesse, nella fase di costruzione della popolazione; i parametri iniziali della distribuzione in dimensione e forma, e la definizione eventuale della funzione di *strain* (deformazione reticolare), nella fase di analisi dei dati sperimentali.

Recenti applicazioni della DFA

Qui di seguito riportiamo alcuni esempi di applicazione dell'analisi con la DSE, recentemente apparsi nella letteratura scientifica. Vale la pena sottolineare che la caratterizzazione di nanomateriali con tecniche diffrattometriche presenta un valore statistico decisamente più elevato che non quello garantito dai metodi di microscopia convenzionali (SEM, TEM, AFM), di gran lunga

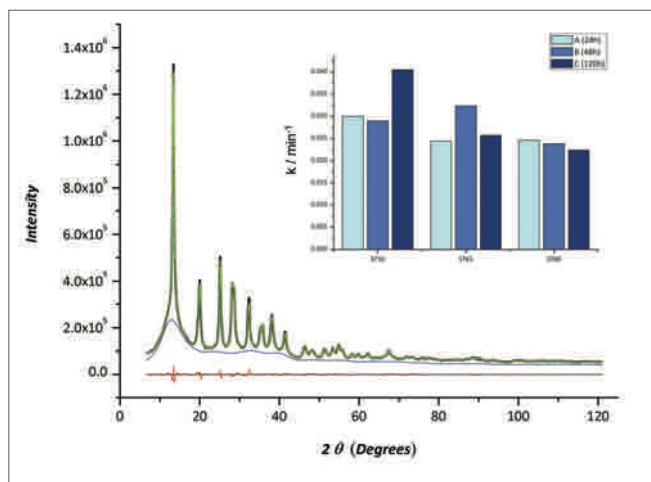


Fig. 2 - DFA fit per un composito di TiO₂ (nanocristallino) e SiO₂ (amorfo) di composizione nominale 1:1. La curva continua blu rappresenta la componente amorfa, quella verde la porzione nanocristallina. Nell'inset, la costante cinetica del primo ordine per la degradazione di blu di metilene promossa da anatase nei nano compositi titania/silica, che ben correla con la composizione e le proprietà microstrutturali derivati via DFA

le più largamente usate nella caratterizzazione di sistemi alla nanoscala. Pertanto, l'approccio DFA qui brevemente descritto, è particolarmente indicato per la caratterizzazione in processi di *scale up*.

Nanocompositi di biossidi di titanio e silicio per applicazioni eco-ambientali [7]

Il TiO₂ nanostrutturato ha attratto l'attenzione di molti, in ambito accademico ed industriale, per la sua eccellente attività fotochimica. Applicazioni del TiO₂ vanno dalla purificazione di reflui a processi di *water-splitting*, da celle solari attivate da coloranti a tessuti autopulenti. La letteratura scientifica offre un ricco panorama in termini di approcci sintetici, metodologie sperimentali, analitiche e strutturali, oltre che a sofisticate tecniche computazionali e modellazione. Sintetizzato come nanocomposito con biossido di silicio (SiO₂) amorfo, noto per essere un materiale ad alta porosità, il materiale costituisce un sistema ibrido particolarmente interessante per applicazioni eco-ambientali (trattamento di inquinanti organici in aria e in reflui).

Con l'approccio DFA, sono stati studiati ibridi SiO₂/TiO₂ ottenuti per variazione sistematica di temperatura, concentrazione e condizioni di invecchiamento in preparazioni sol-gel, in cui il componente siliceo amorfo migliora le proprietà di adsorbimento del nanocomposito (Fig. 2). Grazie alla qualità dei dati di scattering, l'analisi ha permesso di ricavare la corretta composizione di fase (frazione di TiO₂ nanocristallino e di SiO₂ amorfo), di rilevare la presenza di una frazione amorfa di TiO₂, e di descrivere l'evoluzione di dimensioni e forma della componente cristallina al variare del rapporto SiO₂/TiO₂ e dell'invecchiamento dei campioni. Tali parametri sono stati correlati con caratterizzazioni indipendenti di assorbimento e degradazione di coloranti organici (inset di Fig. 2) e di area specifica superficiale, fornendo indicazioni circa le condizioni ottimali per ottenere il sistema ibrido con le migliori prestazioni.

Nanoparticelle superparamagnetiche di ossidi di ferro per applicazioni biomedicali [8]

Nanoparticelle di ossido di ferro con struttura a spinello (magnetite, Fe₃O₄, e maghemite, γ-Fe₂O₃) sono state ampiamente studiate negli aspetti sia fonda-

mentali che applicativi. In particolare, il loro comportamento superparamagnetico (per dimensioni inferiori ai 50 nm), unito all'elevata biocompatibilità li rende particolarmente interessanti in ambito biomedicale per diagnosi (*NMR imaging*), terapia (rilascio controllato di farmaci e ipertermia) e, più recentemente, nello sviluppo di tecnologie teranostiche. Ciononostante, interpretare e controllare le proprietà magnetiche a queste dimensioni limitate costituisce una sfida scientifica ancora aperta, data la loro dipendenza da effetti composizionali, strutturali e di superficie, e da possibili interazioni tra nanoparticelle diverse, che risultano difficili da separare e quantificare con sufficiente accuratezza. Infatti, l'alta instabilità della magnetite (che contiene ioni Fe²⁺ e Fe³⁺ in rapporto 1:2) in aria causa la parziale ossidazione a maghemite e la formazione di strutture core-shell in cui lo spessore dello strato ossidato dipende dalla dimensione della nanoparticella.

Utilizzando metodi Total Scattering su più di 30 campioni differenti, isolati con metodi di coprecipitazione e una vasta gamma di condizioni di sintesi (concentrazioni, pH, T, ambienti ricchi di ossigeno o assolutamente inerti, etc.), l'analisi DFA ha permesso di determinare la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle, la dipendenza della stechiometria e della costante di cella al variare delle dimensioni e lo spessore della crosta completamente ossidata (maghemitica). Significativamente, tutte queste grandezze sono state determinate *simultaneamente*, per ciascun campione, su un'unica traccia di scattering, senza ricorrere a tecniche ancillari quali TEM, spettroscopia Mössbauer o altri metodi analitici. Alcuni tra i risultati più interessanti derivati da questa analisi sono qui di seguito elencati:

- a) la dimensione ridotta delle nanoparticelle causa un rilassamento superficiale, rilevabile al di sotto dei 5 nm, responsabile di un'espansione delle distanze interatomiche intorno all'1-2%;
- b) particelle con dimensioni di circa 10 nm possono contenere una frazione di Fe₃O₄ vicina al 50%, mentre il contenuto medio di magnetite nell'intero campione è di solo 27%;
- c) una componente amorfa, quantificata tra il 15 e il 30% in peso, e con una traccia di diffrazione simile alla cosiddetta "2-lines ferrihydrite", è costantemente presente e costituisce uno strato magneticamente silente con uno spessore inferiore a 1,0 nm;
- d) la crosta di maghemite è caratterizzata da una frammentazione policristallina e prevede un parziale ordinamento delle vacanze, anche per campioni invecchiati *unicamente* a temperatura ambiente.

Infine, utilizzando l'intera distribuzione delle dimensioni derivata dalla DFA, e non solo il *valor medio*, si sono verificate la congruenza dei dati sperimentali di magnetizzazione e di costanti di anisotropia magnetica con il modello DFA e quello indipendente basato sulle equazioni di Chantrell, dimostrando che l'analisi DFA può fornire informazioni differenti (qui, magnetiche) in maniera alternativa.

Nanopartiti biomimetiche per applicazioni biomedicali [9]

Nanoparticelle di apatite biomimetica (Ap) sono molto simili in dimensione, forma e composizione alla componente minerale di denti ed ossa. Queste ultime sono formate da un composito organico-inorganico in cui nanocristalli di apatite carbonatata (cAp) crescono all'interno di una matrice di fibre di collagene mediante un complesso processo di biomineralizzazione, probabilmente a partire da un precursore amorfo di fosfato di calcio (ACP). Il controllo della morfologia cristallina è regolato principalmente dall'interazione con le fibrille di collagene e alcune proteine non collagenose, formando piccoli cristalli di forma piatta che si orientano nella direzione di allungamento delle fibrille. La morfologia dei nanocristalli gioca un ruolo rilevante nelle singo-



lari proprietà meccaniche del tessuto osseo e, quindi, è particolarmente importante poterla controllare nella preparazione di apatiti biomimetici. Non risulta però chiaro perché si abbia, nella formazione di queste piattine, una rottura di simmetria morfologica, nel senso che la crescita preferenziale non è conforme alla simmetria cristallina esagonale. Tuttavia, tali nanoparticelle si formano attraverso un meccanismo che, a tutt'oggi, rimane al centro del dibattito scientifico.

Utilizzando una serie di campioni sintetici, cristallizzati in presenza di ioni citrato (materiale organico abbondante nella crescita fisiologica del tessuto osseo) e, in qualche caso, di ioni carbonato, con l'aiuto di dati di scattering acquisiti con radiazione di sincrotrone, si sono determinate:

- l'abbondanza relativa di ACP e di nanocristalli di apatite (deficiente in ioni Ca^{2+} , HA), che nel sistema modello appaiono di forma esagonale e a piattine. Si è stimata l'evoluzione di queste tre componenti (Fig. 3) al variare del tempo di precipitazione (tempo di maturazione);
- le mappe di distribuzione bivariata (bidimensionali), utilizzate per descrivere dimensioni e forma dei nanocristalli;
- la stechiometria di ciascuna fase cristallina, ovvero la dipendenza dei fattori di occupazione degli ioni calcio e dell'ossidrile presente nei canali della struttura, che influenzano le proprietà di dissoluzione delle apatiti (dipendenti dal rapporto Ca:P).

Infine, l'analisi dell'abbondanza relativa dei cristalli esagonali e piatti, delle variazioni delle dimensioni dei domini cristallini e della stechiometria dei campioni (che si avvicina all'idealità per tempi di maturazione superiori alle 96 ore) è stata accoppiata a misure indipendenti di carattere analitico (ICP) e microscopico (AFM). Grazie ad ulteriori informazioni ottenute dall'analisi Total Scattering in modalità PDF sulla traccia della componente amorfa, è stato possibile ricostruire un plausibile meccanismo di crescita cristallina, che spiega la morfologia piatta ereditata dal precursore amorfo e favorita dall'apparentemente contrastante effetto templante e inibitore del citrato, presente in cristalli idrati di Na_3 (citrato) nelle prime fasi del processo, e come ione molecolare che coordina selettivamente le facce {100} durante la crescita dei nanocristalli.

Conclusioni

Quanto riportato nei paragrafi precedenti non è che una breve presentazione di alcuni dei risultati ottenuti applicando un metodo di caratterizzazione chimico-fisica innovativo, basato sull'analisi DSE di dati di Total Scattering a raggi X, a classi di materiali omogenee, per lo più ioniche. Tuttavia, i più recenti lavori hanno dimostrato che anche polimeri organometallici [10], polimeri di coordinazione [11] e composti molecolari [12] possono essere adeguatamente analizzati con la DFA; ulteriori effetti microstrutturali (in particolare, spostamenti correlati di alcuni atomi, descritti dal modello paracristallino, o difetti di impilamento) possono essere introdotti nel modello, aumentando la versatilità del metodo e la sua diffusione per la caratterizzazione di campioni che presentano anomalie strutturali e tracce di diffrazione di difficile interpretazione. Da ultimo, queste tecniche si sono rivelate molto potenti anche nell'analisi di sistemi colloidali in sospensione [13], ambiente incompatibile con le comuni microscopie SEM e (HR)TEM. Considerando la complessità dei sistemi alla nanoscala, l'approccio DFA fornisce pertanto uno strumento ideale per la loro caratterizzazione alla scala atomica e nanometrica, con performances assicurate dall'utilizzo di strumentazione avanzata, da un controllo accurato della modalità di acquisizione dati e, soprattutto, dalla disponibilità di efficaci strumenti di calcolo e modellizzazione.

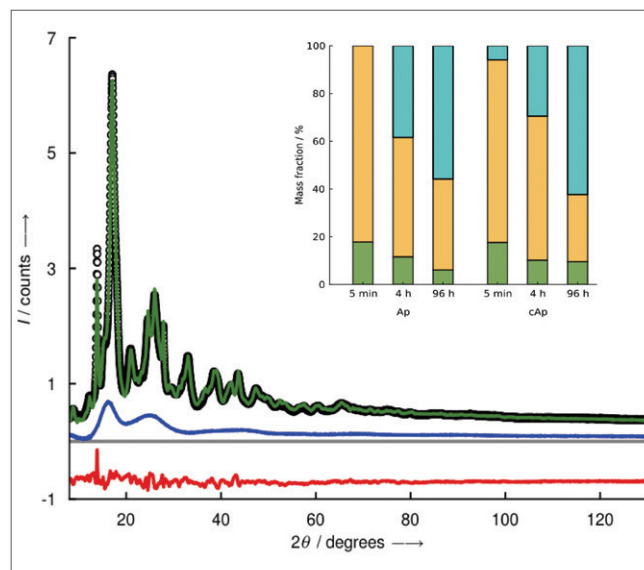


Fig. 3 - a) DFA fit di uno dei campioni di idrossiapatite carbonatata, isolato dopo solo 5 minuti di invecchiamento (in verde), in cui si evidenzia la copresenza del precursore amorfo di ACP (in blu) e il residuo tra tracce sperimentali e modello (in rosso); b) abbondanza relativa di ACP (in verde) e le fasi di apatite con forma esagonale (blu) o piatta (giallo), come stimata dalla procedura DFA per i campioni nanocristallini di apatite carbonatata (cAp) e non (Ap)

BIBLIOGRAFIA

- R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford, OUP, 1995.
- A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, New York, Dover, 1994.
- T. Egami, S.J.L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*. Oxford, Pergamon Press, 2003.
- A. Cervellino *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, 2010, **43**, 1543; A. Cervellino, A. Guagliardi, in *Diffraction at the Nanoscale. Nanocrystals, Defective and Amorphous Materials*, 107-126, Varese, Insubria University Press, 2010.
- P. Debye, *Ann. Physik*, 1915, **46**, 809.
- A. Cervellino *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, 2015, **48**, 2026.
- G. Cernuto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3114; G. Cernuto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10828.
- R. Frison *et al.*, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4820.
- J.M. Delgado-López *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 1090.
- A. Cervellino *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 3631.
- J.A. Mason *et al.*, *Nature*, 2015, **527**, 357.
- F. Bertolotti *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 2913.
- F. Bertolotti *et al.*, *Nature Mater.*, 2016, in press.

X-ray Total Scattering Techniques for the Characterization of Nanomaterials

The complexity of nanosized materials requires the development of advanced structural and microstructural characterization techniques. Here, a forefront approach based on the Debye Scattering Equation is presented, providing the material scientist with a powerful tool to investigate stoichiometry, structure, size, shape and defects in nanocrystalline materials.