

TOTAL SCATTERING PER LE NANOTECNOLOGIE SUL LAGO DI COMO

Norberto Masciocchi^a, Federica Bertolotti^a,
Antonietta Guagliardi^b

^aDipartimento di Scienza e Alta Tecnologia
e To.Sca.Lab

Università dell'Insubria, Como

^bIstituto di Cristallografia e To.Sca.Lab
CNR, Como



Negli ultimi anni, docenti e ricercatori dell'Università dell'Insubria e dell'Istituto di Cristallografia del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IC-CNR) hanno organizzato, anche grazie all'aiuto di altri colleghi volontari, diverse scuole estive di carattere nazionale [1] ed internazionale [2,3,4,5]. Più recentemente, essi hanno co-organizzato il Congresso internazionale MISSCA, tenutosi a Como nell'estate del 2013 [6,7], che ha visto la presenza di più di 230 partecipanti, e fondato, alla fine del 2012, il *To.Sca.Lab* (Total Scattering Laboratory).

Nelle intenzioni dei fondatori (A. Guagliardi, N. Masciocchi e F. Ferri), questo laboratorio unisce competenze teoriche e sperimentali in chimica, cristallografia e fisica, all'interno di un progetto che vuole combinare diverse *Tecniche di Scattering* basate sull'uso di radiazione di diverso tipo, dai raggi X alla luce visibile. Le attività scientifiche del To.Sca.Lab mirano a ricostruire il comportamento strutturale, microstrutturale e dinamico di materiali cristallini alla nanoscala e di materiali parzialmente ordinati e disordinati, caratterizzandoli a scale differenti (dalla risoluzione atomica alle dimensioni millimetriche), e a correlare tale comportamento con proprietà funzionali avanzate dei materiali stessi. Maggiori dettagli su questo progetto sono illustrati nelle diverse sezioni del sito toscalab.uninsubria.it.

Le tecniche innovative di Wide Angle X-ray Total Scattering (WAXTS), basate sull'equazione di scattering di Debye, rivestono un ruolo centrale tra le linee di ricerca sviluppate nel To.Sca.Lab. Nel mese di Maggio 2015, all'interno della lunga lista di eventi organizzati dal laboratorio, cogliendo l'occasione di celebrare i 100 anni della pubblicazione dell'equazione di scattering di Debye, DSE [8], l'Università dell'Insubria e IC-CNR hanno organizzato un Workshop Internazionale, *To.Sca.Lake, Total Scattering for Nanotechnology on the Como Lake*. Tale evento è stato specificatamente dedicato ad un'audience internazionale di giovani ricercatori, post-doc, dottorandi e studenti, con un programma scientifico che includesse lezioni di base sulle tecniche di scattering, su metodi di sintesi avanzati e sulle applicazioni di nanomateriali ingegnerizzati altamente innovativi e performanti in settori strategici quali quelli



Fig. 1 - L'ottocentesca Villa del Grumello, sede dell'evento, che si affaccia sul Lago di Como

energetico-ambientale e biomedicale. I seminari teorici sono stati integrati da sessioni computazionali e tutorials dedicati in particolare a programmi di analisi sviluppati dal To.Sca.Lab in collaborazione con il Paul Scherrer Institut di Villigen, Svizzera.

Il sito della conferenza, l'ottocentesca villa del Grumello (mostrata in Fig. 1), si è dimostrato ottimale per una partecipazione limitata, fissata a un massimo di 50 partecipanti per rendere le sessioni tutoriali ed i laboratori computazionali di facile gestione ed elevata efficacia (Fig. 2). Come docenti del To.Sca.Lake, sono stati invitati esperti di fama internazionale nel campo delle tecniche di scattering, e nella preparazione e caratterizzazione di nanoparticelle organiche ed inorganiche.

All'apertura dell'evento, sono stati presentati tre contributi sulle tecniche di total scattering di raggi X. Hans-Beat Bürgi (Università di Berna e Zurigo) ha proposto una brillante lezione sulla misura ed interpretazione dello scattering diffuso in cristalli ionici e molecolari, con particolare enfasi su fenomeni di difettività correlata; Norberto Masciocchi (Università dell'Insubria e To.Sca.Lab) ha presentato i fondamenti dei metodi di diffrazione



da polveri micro- e nanocristalline, evidenziando le differenze tra gli approcci convenzionali di tipo Bragg e quelli non-Bragg. Infine, Antonio Cervellino (Paul Scherrer Institut) ha illustrato le basi teoriche dell'interazione tra radiazione e materia, e la derivazione rigorosa dell'equazione di scattering di Debye [8], valida per sistemi isotropi, come liquidi, sospensioni colloidali e polveri nanometriche con orientazione casuale.

Fig. 2 - La foto di gruppo di tutti i partecipanti del Workshop To.Sca.Lake. Nell'insero, il logo del To.Sca.Lab

Il giorno successivo, Maksym Kovalenko (ETH Zurigo) ha proposto una affascinante presentazione su nanoparticelle inorganiche (*quantum dots*), illustrandone le procedure di sintesi, la loro caratterizzazione e le numerose applicazioni in vari campi di interesse tecnologico. Ruggero Frison (Università di Zurigo e To.Sca.Lab) ha presentato diversi aspetti teorici e sperimentali su metodi e processi di analisi preliminare dei dati, necessari per ottenere delle tracce di scattering "pulite", attribuibili unicamente al campione, corrette da effetti indesiderati di varia origine (strumentali, o per assorbimento e presenza di scattering incoerente). A questo contributo è seguita l'avvincente presentazione di Antonella Guagliardi (Istituto di Cristallografia del CNR e To.Sca.Lab) che ha illustrato le basi delle tecniche innovative di analisi *à la Debye* e come tali tecniche sono implementate nel set di programmi altamente performanti della *DebUsSy Suite* [9,10].

Il terzo giorno, Nora Ventosa (ICMAB-CSIC di Barcellona) ha presentato l'incantevole mondo dei materiali organici nanostrutturati, illustrando la natura, la preparazione e la caratterizzazione di micelle, liposomi e quatsomi, oltre alle loro applicazioni di frontiera in nanomedicina. Nella sua seconda lezione, Antonella Guagliardi ha proposto diversi casi di studio della *Debye Function Analysis*, estratti dalla recente letteratura scientifica, con particolare enfasi su nanoparticelle di titania fotocatalitica [11] e ibridi silice-titanio [12], ossidi di ferro superparamagnetici [13] e nano-apatiti biomimetici [14]. Infine, Jan Skov Pedersen (Università di Aarhus) ha intrattenuto l'audience con un'esaustiva presentazione delle tecniche di scattering di raggi X a basso angolo (SAXS) con svariate applicazioni nelle bioscienze.

Nell'ultimo giorno, Fabio Ferri (Università dell'Insubria e To.Sca.Lab) ha introdotto le tecniche di scattering di luce visibile, in modalità statica e dinamica, illustrando in particolare gli aspetti teorici e le applicazioni a materiali di dimensioni submicrometriche. La sua presentazione è stata inoltre vivacizzata da un semplice esperimento di scattering di luce visibile, effettuata con un fascio laser verde generato da un sistema portatile e una grossa cella ottica, riempita alternativamente con sapone e nanoparticelle monodisperse di dimensioni e forma certificate. Jan Skov Pedersen ha concluso l'intero evento fornendo una presentazione sulle applicazioni del SAXS e presentando una sessione Demo di analisi dati, utilizzando i programmi da lui stesso sviluppati.

Due interi pomeriggi sono stati inoltre dedicati a esercitazioni computazionali su dati WAXTS utilizzando la *DebUsSy Suite 2.0* (organizzate dal "Gruppo Debussy": Antonella Guagliardi, Federica Bertolotti, Ruggero Frison e Antonio Cervellino), a partire da *preprocessing* e riduzione dati, alla costruzione di popolazioni di nanocristalli isotropi ed anisotropi a definizione atomistica, alla completa analisi (tramite DSE) di semplici nanomateriali (magnetite e titania), sulla base di dati collezionati al sincrotrone del Paul Scherrer Institut ma anche in laboratorio, gentilmente forniti da Panalytical e raccolti usando uno strumento dedicato. Ai partecipanti sono stati forniti i sorgenti della *DebUsSy Suite 2.0* corredati dalle istruzioni per una corretta installazione e compatibili con i sistemi operativi presenti sui loro PC portatili Unix o con emulatori Linux per i sistemi Windows. Questo software è stato qui distribuito per la prima volta, ed è disponibile sul sito pubblico debussy.sourceforge.net come *DebUsSy 2.0*.

Infine, sono state proposte anche quattro presentazioni tecniche, da parte di Peter Laggner (Bruker, Germania) su strumentazione e applicazioni SAXS, Paul Pennartz (Rigaku, Giappone) su recenti sviluppi di ottiche per raggi X, Dubravka Sisak-Jung (Dectris, Svizzera) su nuovi e veloci rivelatori per raggi X e Marco Sommariva (Panalytical, Olanda) su analisi di SAXS e total scattering effettuate con strumentazione da laboratorio. Tutti questi interventi hanno profondamente interessato l'intera audience di giovani partecipanti.

Ovviamente, non saremmo assolutamente stati in grado di organizzare questo evento senza l'aiuto di diversi enti pubblici e aziende private, qui raccolte in una lista non ordinata: l'Università dell'Insubria (Insubria International Summer School Program), l'Istituto di Cristallografia del CNR, l'Associazione Italiana di Cristallografia, l'International Union of Crystallography, la Camera di Commercio di Como, e, in qualità di generosi sponsor, Bruker, Panalytical, Assing/Rigaku e Dectris. Siamo sinceramente riconoscenti nei loro confronti per il parziale, ma fondamentale, supporto economico.

BIBLIOGRAFIA

- ¹N. Masciocchi, A. Guagliardi, *Powder Diffr.*, 2006, **21**, 329.
- ²N. Masciocchi, A. Guagliardi, F. Gozzo, *Powder Diffr.*, 2008, **23**, 272.
- ³N. Masciocchi *et al.*, *Powder Diffr.*, 2010, **25**, 302.
- ⁴M. Zema, *et al.*, *Powder Diffr.*, 2011, **26**, 353.
- ⁵N. Masciocchi, A. Guagliardi, S. Galli, *Powder Diffr.*, 2012, **27**, 217.
- ⁶N. Masciocchi, S. Galli, A. Guagliardi, *Powder Diffr.*, 2014, **29**, 85.
- ⁷N. Masciocchi, S. Galli, A. Guagliardi, *Chimica e Industria*, 2013, **95**(7), 78.
- ⁸P. Debye, *Ann. Phys.*, 1915, **351**, 809.
- ⁹A. Cervellino, C. Giannini, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.*, 2010, **43**, 1543.
- ¹⁰A. Cervellino, R. Frison, F. Bertolotti, A. Guagliardi, 2015, *inviato per la pubblicazione*.
- ¹¹G. Cernuto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3114.
- ¹²G. Cernuto *et al.*, *Angew.Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10828.
- ¹³R. Frison *et al.*, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4820.
- ¹⁴J.M. Delgado-López *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 1090.