

Attualità

TO.SC'AL.AND: TOTAL SCATTERING PER LE NANOTECNOLOGIE IN ANDALUSIA

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

^aDipartimento di Scienza e Alta Tecnologia e To.Sca.Lab, Università dell'Insubria, Como (Italy)

^bIstituto di Cristallografia e To.Sca.Lab, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Como (Italy)

Ricercatori e giovani studiosi da 14 Paesi si sono incontrati in presenza a Granada (Spagna) per un workshop internazionale organizzato dal To.Sca.Lab, un laboratorio sperimentale e computazionale nato dalla collaborazione tra Università dell'Insubria e CNR.

Durante tale incontro, che segue le edizioni svolte a Como (2015, 2017 e 2019) e a Florianópolis (Brasile, 2018), sono state presentate tecniche innovative di Total Scattering di raggi X nell'alto angolo (WAXTS) dedicate allo studio di materiali alla nanoscala, e tecniche complementari di basso angolo (SAXS), di diffrazione di elettroni (ED) e di scattering di luce laser (SLS/DLS).



To.Sc'Al.And: Total Scattering for Nanotechnology in Al'Andalus

Researchers from 14 different Countries *physically* met in Granada (Spain) for an International Workshop organized by To.Sca.Lab, an experimental and computational laboratory co-founded by University of Insubria and the Italian National Council of Research. Scope of this workshop, which followed previous editions held in Como (2015, 2017 e 2019) and in Florianópolis (Brasil, 2018), was introducing innovative wide angle X-ray Total Scattering (WAXTS) techniques for the study of nanomaterials, together with complementary small-angle X-ray scattering (SAXS), electron diffraction (ED) and laser scattering (SLS/DLS) methods.

Nel corso dell'ultimo decennio, docenti e ricercatori del To.Sca.Lab (Total Scattering Laboratory, <http://toscalab.uninsubria.it>), un laboratorio congiunto di carattere sia sperimentale che computazionale fondato dall'Università dell'Insubria e dall'Istituto di Cristallografia del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IC-CNR), hanno organizzato diverse scuole estive di respiro internazionale: dapprima, il workshop "Crystallography for Health and Biosciences" [1], seguito dalle diverse edizioni del To.Sca.Lake (*Total Scattering for Nanotechnology on the Como Lake*, 2015, 2017, 2019) [2-4] e dall'esportazione di quest'ultimo format in America Latina (*To.Sca.Lat.*), nell'edizione 2018 tenutasi a Florianópolis in Brasile [5]. Come evidenziato nei programmi e negli interventi proposti nel corso degli anni da parte dei vari docenti, le tecniche di *Scattering* basate sull'uso dei raggi X (nelle modalità ad alto e basso angolo in spazio reciproco, denominate WAXS e SAXS), spesso abbinate all'utilizzo di radiazione X di elevate brillantezza e qualità, sono state via via affiancate da nuove metodologie sperimentali e computazionali, come la diffrazione da elettroni (ED), lo scattering di luce laser in modalità statica

(SLS) e dinamica (DLS). A queste, si aggiunge l'analisi cristallografica/strutturale della Pair Distribution Function (PDF, in modalità 1D e 3D) che, lavorando nello spazio diretto, presenta un indubbio vantaggio interpretativo. Questi aspetti sperimentali e di modellazione costituiscono a tutti gli effetti il *core* delle attività scientifiche del To.Sca.Lab, che puntano a comprendere la struttura, microstruttura, difettistica e dinamica di specie cristalline alla nanoscala e di materiali parzialmente ordinati e disordinati, caratterizzandoli a differenti livelli (dalla risoluzione atomica alle dimensioni sub-millimetriche), e a mettere in relazione tale comportamento con le loro proprietà funzionali (ottiche, elettroniche, termoelettriche, catalitiche, etc.).

Al fine di proporre ad un pubblico più vasto questo ed altri approcci per lo studio strutturale e microstrutturale alla nanoscala, l'edizione 2021 del workshop, specificatamente dedicata ad un'audience internazionale di giovani ricercatori, post-doc, dottorandi e studenti, è stata organizzata a Granada (Spagna), grazie all'apporto logistico fornito dall'Università e alla concomitante situazione sanitaria, che ha visto una rapida discesa della pandemia da COVID-19 durante l'estate 2021, in particolare nel sud del Paese (Andalusia).

Il denso programma scientifico ha incluso lezioni di base sulle tecniche di scattering, su metodi di sintesi avanzati e applicazioni di nanomateriali ingegnerizzati altamente innovativi e performanti in settori strategici quali quello 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), e dal gruppo della Columbia University di New York, coordinato dal Prof. S.J.L. Billinge. Il luogo della conferenza, la Facultad de Ciencias dell'Università di Granada (Fig. 1), è appropriato per una partecipazione deliberatamente limitata e fissata a un massimo di 40 partecipanti, sia per ovvi motivi sanitari che nell'ottica di rendere le sessioni tutoriali ed i laboratori computazionali di facile gestione ed elevata efficacia. Come docenti del To.Sc.Al'And,



sono stati invitati diversi esperti di fama internazionale nel campo delle tecniche di scattering, e della preparazione e caratterizzazione di nanoparticelle organiche ed inorganiche.

Fig. 1 - Il monumentale ingresso della Facultad de Ciencias dell'Università di Granada, sede dell'evento

Il workshop ha visto, in apertura, la presentazione di tre contributi sulle tecniche di scattering di raggi X. Hans-Beat Bürgi (Università di Berna) ha tenuto una brillante lezione sulla misura ed interpretazione dello scattering diffuso in cristalli ionici e molecolari, con particolare enfasi su fenomeni di difettività correlata; Federica Bertolotti (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, Antonella Guagliardi (IC-CNR e To.Sca.Lab) ha illustrato le basi teoriche dell'interazione tra radiazione e materia, e la derivazione rigorosa dell'equazione di scattering di Debye [6], valida per sistemi isotropi, come liquidi, sospensioni colloidali e polveri nanometriche con orientazione casuale.

Nel pomeriggio, Antonio Cervellino (Paul Scherrer Institut) ha effettuato una serie di misure sperimentali di total scattering collegandosi *in remoto*, presso la Material Science Beamline del sincrotrone svizzero, utilizzando un sistema robotico di montaggio e smontaggio dei campioni in capillare, e raccogliendo dati di sistemi policristallini di riferimento, e di materiali difettivi alla

nanoscala. La giornata si è infine conclusa col primo dei due interventi di Simon Billinge, che hanno visto illustrare la teoria, e, il giorno seguente, le applicazioni dell'approccio PDF allo studio di materiali alla nanoscala.

Il secondo giorno dei lavori si è aperto con l'avvincente viaggio nel mondo delle nanoparticelle organiche di interesse biomedicale (Nora Ventosa, ICMAB-CSIC), seguito dalla presentazione di Jan Skov Pedersen (Aarhus University), che ha illustrato la teoria delle tecniche di small angle scattering e le applicazioni in scienza dei materiali e nella soft matter. Nel pomeriggio, un'ulteriore *lecture* di Hans-Beat Bürgi su metodi e approcci innovativi alla 3D-PDF, ha preceduto la brillante presentazione di Tatiana Gorelik (Università di Ulm) sulle potenzialità della diffrazione di elettroni, a partire da strumenti di nuova concezione ad applicazioni in diversi settori dello studio dei materiali alla nanoscala.

Il terzo giorno dei lavori è stato interamente dedicato a sessioni tutoriali e *hands-on* su programmi di analisi dati di X-ray total scattering negli spazi reciproco e reale, utilizzando i software Debussy [7] e PdfGui [8].

Il giorno seguente, dopo la presentazione di Daniel Maspoch (ICN2, Barcellona), focalizzata sul mondo dei materiali ibridi organico-inorganici e sulla loro evoluzione temporale, per lo più morfologica e chimicamente indotta, Antonella Guagliardi ha proposto diversi casi di studio della *Debye Function Analysis*, estratti dalla recente letteratura scientifica, con particolare enfasi su diverse classi di *quantum dots* per applicazioni ottiche e nel fotovoltaico. La sessione pomeridiana è stata dedicata a brevi presentazioni orali tenute dai giovani partecipanti al workshop. I contributi hanno spaziato (in una lista non esaustiva) da nanomateriali inorganici a MOF, a sistemi biologici e specie ingegnerizzate con proprietà di luminescenza o magnetiche.

A chiusura del workshop (24 settembre), Fabio Ferri (Università dell'Insubria e To.Sca.Lab) ha illustrato le tecniche di scattering di luce visibile laser, in modalità statica e dinamica, presentando sia gli aspetti teorici che le applicazioni a materiali di dimensioni sub-micrometriche. La realizzazione di un video, che illustrasse sia aspetti strumentali che di analisi dati di un esperimento di scattering di luce visibile su sistemi colloidali, ha inoltre permesso all'intera audience di osservare, e commentare in tempo reale, aspetti numerici e sperimentali che una presentazione *ex-cathedra* non può veicolare. Infine, José Manuel Delgado López (Università di Granada) ha presentato aspetti strutturali e morfologici di sistemi biomimetici di

interesse biomedicale (nanoapatiti, collagene), e di nanofertilizzanti "green" del progetto HYPATIA (fosfato di calcio modificato con sorgenti esogene di azoto - nitrati ed urea). La Fig. 2 illustra alcuni momenti delle varie, e variegata, presentazioni scientifiche.



Fig. 2 - Alcuni momenti delle presentazioni scientifiche.

Dall'alto e da sinistra, Nora Ventosa, Jan Skov Pedersen e Hans Beat Bürgi

Come testimoniato dalle ulteriori immagini inserite nella Fig. 3, l'ospitalità della sede ha permesso, al contempo, l'alacre lavoro di speaker e partecipanti e la condivisione di esperienze, problematiche e motivazioni scientifiche e culturali in un reale contesto di "full immersion".



Fig. 3 - Un riassunto visivo del programma scientifico/culturale di full-immersion del To.Sc.Al'And di Granada

I diversi giorni dei lavori del Toscaland di sopra presentati sono stati integrati da cinque interventi tecnico-scientifici da parte di: Detlef Beckers (Malvern Panalytical, NL) e Michael Evans (Bruker, DE), su soluzioni strumentali ed applicazioni di total scattering di raggi X in laboratorio; Gustavo Santiso Quiñones (Eldico, CH) e Partha Das (Nanomegas, BE), su recenti sviluppi di tecniche di diffrazione elettronica, e Christian Schürmann (Rigaku Europe, DE), che ha presentato nuova strumentazione polifunzionale.

Ovviamente, l'organizzazione e la realizzazione di questo evento sarebbe stato impossibile senza il contributo di diversi enti pubblici e aziende private, qui raccolti in una lista non ordinata: Associazione Italiana di Cristallografia (AIC), International Union of Crystallography (IUCr), European Crystallography Association (ECA), International Center for Diffraction Data (ICDD), Real Sociedad Española de Química (RSEQ - GE3C), e, in qualità di generosi sponsor, Bruker, Malvern Panalytical, Rigaku, Eldico, Nanomegas, Dectris, Excelsus e Nanomaterials@MDPI. Questo sostanziale aiuto economico ha permesso la presenza di diversi giovani dall'estero, come illustrato in Fig. 4 (che riporta uno dei momenti di premiazione e attribuzione dei contributi). Infine, ci piace evidenziare anche il contributo fondamentale dei giovani *granainos* (Francisco J. Carmona, José Manuel Delgado López e Rebecca Vismara, coordinati da Jorge A.R. Navarro). A

tutti costoro siamo profondamente riconoscenti per il supporto economico, logistico e scientifico che ha permesso il successo di questo primo evento in persona post-Covid della serie.



Fig. 4 - Uno dei momenti di premiazione dei giovani partecipanti (qui, per i fondi ICDD). Da sinistra i tre "meno giovani", gli organizzatori Norberto Masciocchi, Antonella Guagliardi e Jorge Navarro

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Masciocchi, A. Guagliardi, S. Galli, *Powder Diffr.*, 2012, **27**, 217.
- [2] N. Masciocchi, F. Bertolotti, A. Guagliardi, *Powder Diffr.*, 2015, **30**, 320.
- [3] N. Masciocchi, F. Ferri *et al.*, *Powder Diffr.*, 2017, **32**, 213.
- [4] N. Masciocchi, A. Guagliardi, S. Galli, *Powder Diffr.*, 2019, **34**, 284.
- [5] C.E.M. Campos, K.F. Ulbrich *et al.*, *Powder Diffr.*, 2019, **34**, 203.
- [6] P. Debye, *Ann. Phys.*, 1915, **351**, 809.
- [7] A. Cervellino, R. Frison *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, **48**, 2026.
- [8] C.L. Farrow, P. Juhás *et al.*, *Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 335219.