

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE
PROGRAMMA SHORT TERM MOBILITY 2013

Il Fruitore: Dritan SILIQI

Istituto di afferenza : Istituto di Cristallografia (IC) sede di Bari

Istituzione ospitante:

Institut für Physik der kondensierten Materie.

Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik

Staudtstraße 3

D-91058 Erlangen

Germania

Titolo del programma: **Studio e Caratterizzazione di materiali basati su nano-particelle del tipo ibrido, inorganico/organico**

Nell'ambito del programma *Short Term Mobility*-2013 il fruitore ha affrontato un progetto di ricerca in collaborazione con *Institut für Physik der kondensierten Materie, Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik* presso *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg*, Erlangen, Germania.

In collaborazione con il gruppo di lavoro, diretto dal prof. Neder, l'obiettivo era di ottenere dei nuovi moduli (macro), da inserire nel programma DISCUS[1], per la simulazione delle nanoparticelle del tipo *coreshell*.

Il primo problema affrontato è stato la simulazione e l'affinamento dei parametri per un sistema *coreshell*, dove *core* è una particella di oro (Au) invece la *shell* è costituito dalle molecole organiche (hexanethionol)

La difficoltà di questo tipo di particelle consiste nel fatto che durante l'esperimento di diffrazione, l'informazione dalla molecola organica si perde (non è un cristallo, ma un amorfo), ma si potrebbe sfruttare il fatto che la superficie del *core* si deforma in presenza del legame Au (*core*)– S(*shell*). Si potrebbe aspettare che l'informazione migliore arrivi dai dati PDF (*Pair Distribution Function*), invece che dai dati dal diffrattogramma da polveri (*powder diffraction file*).

La nostra nuova procedura consiste nei seguenti passi:

- 1) Simulare una particella di oro, sferica o cubica. Nel nostro caso come cubica.
- 2) Preparare una particella delle stesse dimensioni e forma come 1), ma vuota nel suo interno
- 3) Leggere il ligando (formato cif), aggiustando la sua orientazione (ruotando per portarlo in parallelo con l'asse 100) e portata nel sistema metrico dell'oro
- 4) Sostituire una frazione, casuale, degli atomi di oro nella superficie del *core* con atomi *immagini* di Pt (utilizzando lo stesso fattore di diffusione dell'oro). Questo passo permette di simulare il numero dei ligandi che si legano nella superficie del *core* dell'oro, il *coverage* della particelle di Au.
- 5) "Decorare" ogni atomo di Pt con una molecola del ligando.

- 6) Ruotare ogni molecola organica lungo il vettore radiale, cioè in una posizione perpendicolare con la superficie dell'oro. Nel caso di un cubo (ottaedrico) ci sono tre possibilità per la posizione dell'atomo di Pt (atomo dell'oro legato con l'atomo di S del ligando):
- sul piano 100.
In questo caso Pt ha quattro atomi (Au) vicini. Per individuarli vengono sostituiti con atomi *immagine* di Te (ma con lo stesso fattore di diffusione dell'oro). La perpendicolare sarà il prodotto tra il vettore del legame S-S ed il vettore del legame S-Pt.
 - Sul piano 111.
In questo caso il Pt ha due atomi di Au (sostituiti con Te) come vicini. La perpendicolare sarà il prodotto tra il vettore del legame S-S ed il vettore del legame S-Pt.
 - Sullo spigolo tra i due piani.
In questo caso il Pt ha tre atomi di Au vicini (sostituiti con Te), uno sul piano 111 e due sul piano 100. La perpendicolare sarà la somma dei vettori: $[\text{Te}(111) - \text{Pt}]$ e $[\text{Te}(100) - \text{Pt}]/2$
- 7) Inserire il *core* preparato nel punto 1) in questo oggetto così creato, che contiene solo la superficie ed i ligandi (con legami S-Pt con il *core*).
La nano particella ottenuta è stata rappresentata nella Figura 1.a

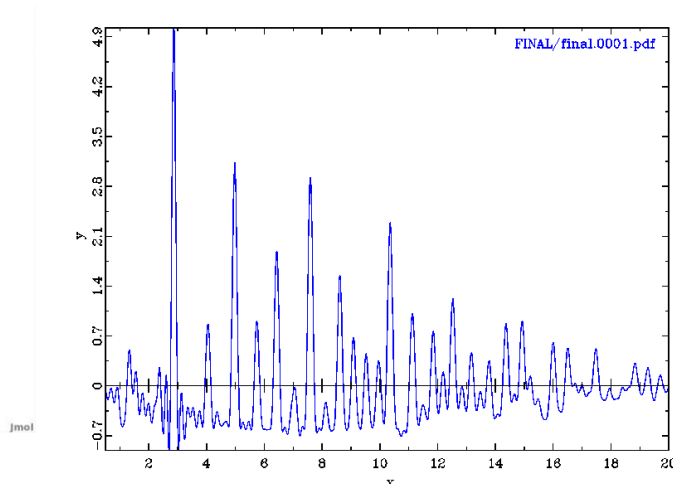
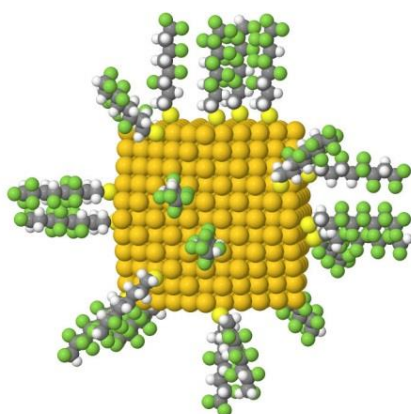


Fig1 a) Simulazione di una nanoparticella coreshell Au-organico; b) *Pair Distribution Function* (PDF) calcolato

- Calcolare il PDF, vedi Figura 1.b
- Calcolare la correlazione (od il fattore di accordo R) tra il PDF calcolato e quello osservato (il *fitting*). La distanza più importante da cercare nel *fit* sarà tra 3-4 Å (distanza Au-S)
- Inserire la procedura 1) -9) in un processo di affinamento, dove i parametri principali da affinare saranno le dimensioni/forma del *core* di Au, il numero di legandi organici (cioè il *coverage* della superficie del *core*) ed i parametri per il calcolo della PDF. Il programma DISCUS contiene un programma (DIFFEV[2]), basato su algoritmi genetici e che permette di affinare (minimizzando il valore del R tra il calcolato ed osservato) anche con un numero elevato di parametri (anche se non correlati tra di loro).
Nel nostro caso abbiamo trovato come dimensioni core circa 2.4nm ed il *coverage* di circa 10%.
- Stimare la possibilità di utilizzare i dati della diffrazione da polveri (Powder diffraction file) invece del *Pair Distribution Function*.

Nella Figura 2a abbiamo messo a confronto il diffattogramma calcolato per una nanoparticella di oro delle dimensioni di circa 2 nm ed un *coverage* di 0% (*empty*) con un calcolato con un *coverage* di 70% (*loaded*); invece nella Figura 2b stesso confronto, ma per una nanoparticella delle dimensioni circa 1 nm. Si nota che la tecnica e la nostra procedura può essere applicata per delle dimensioni delle nanoparticelle di almeno di 2nm ed un *coverage* oltre 70%.

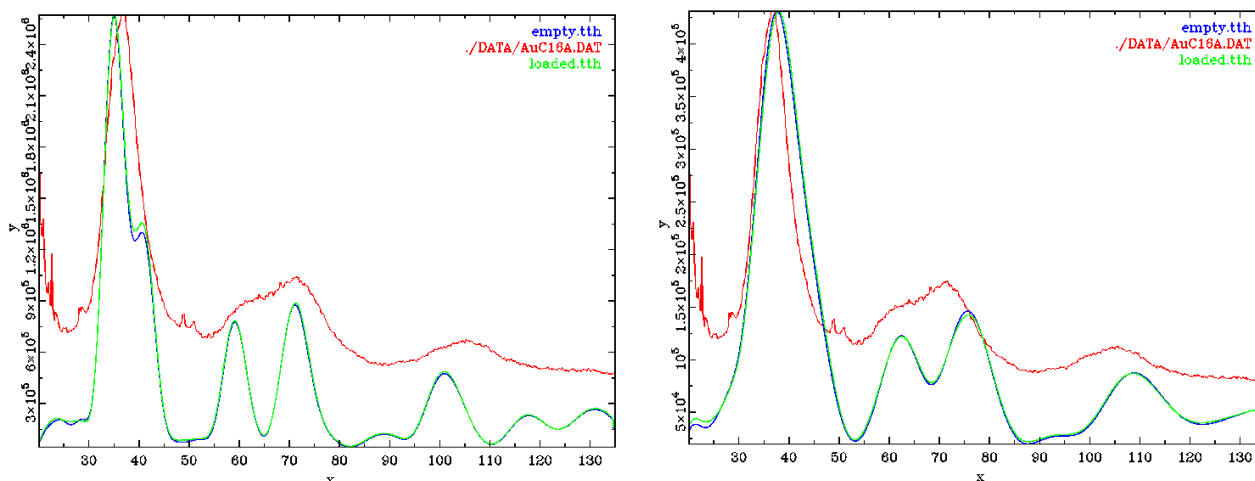


Fig. 2 in rosso il diffattogramma osservata (dati di coreshell Au-hexadecanethiol), in blu quella calcolata per con *coverage* 0% (cioè senza ligandi organici), in verde quella calcolata per un *coverage* di 70%

In conclusione: la procedura scritta ex-novo per il programma DISCUS, permette di caratterizzare/affinare strutture di coreshell inorganico-organico dai dati x-ray/neutroni PDF (*Pair Distribution Function*). Nel caso di dati da un *powder diffraction file*, la procedura permette di caratterizzare/affinare nanoparticelle di dimensioni considerevoli (oltre 2nm), e legati con numero elevato di ligandi organici (oltre 70% della sua superficie).

Il secondo problema affrontata durante la permanenza ad Erlangen era lo studio dei casi particolari *coreshell* inorganico-inorganico

1) Nanoparticelle di PbS

I dati sono stati raccolti presso il ns laboratorio di diffrazione di raggi X. La difficoltà di caratterizzare queste nanoparticelle dipende da due fattori:

- a) I difetti strutturali
- b) Il rapporto non stechiometrico tra Pb e S.

La procedura adattata per questo caso consiste nel parametrizzare i difetti strutturali: cioè le distanze del legame Pb-S (ed i loro angoli) e le posizioni vacanti del Pb e/o S.

Per i primi parametri abbiamo utilizzato una procedura che permette di rilassare (per questa ragione lo abbiamo chiamato "relax") la distanza e gli angoli Pb-S utilizzando le simulazioni di Monte-Carlo (mmc). I parametri da affinare con DIFFEV, oltre quelli legati con la cella, fattori termici per gli atomi di Pb e S, dimensioni della nanoparticella, saranno anche la zona/percentuale della struttura da "deformare", il

raggio per cercare/creare i legami Pb-S, la distanza e gli angoli attesi per la procedura di Monte-Carlo, la distanza dalla superficie della nanoparticella verso il centro, per creare siti vacanti per il Pb o S, e la percentuale di questi siti vacanti (la stima dell'eccesso stechiometrico Pb/S).

Nella Figura 3a. abbiamo presentato la nanoparticella simulata con la nostra procedura, invece nella Figura 3b abbiamo presentato il confronto tra il profilo osservato e calcolato (con un ottimo fattore di accordo, $R_w=6\%$). I parametri principali, affinati da noi, che caratterizzano le nano particelle sono:

Dimensione della cella cubica del PbS: $a=5.99 \text{ \AA}$

Le dimensioni delle nanoparticelle: $1.65 \times 4.11 \text{ nm}$

I parametri per il "Relax":

Zona della superficie per la deformazione : 10%

Le distanze per creare i legami: $3 \pm 0.53 \text{ \AA}$

Distanza dei legami Pb-S: $d_1=2.55 \text{ \AA}$ $d_2=3.05 \text{ \AA}$

$\phi_1=89^\circ$, $\phi_2=97^\circ$

Siti vacanti dell'atomo dello S dalla superficie fino al 45% in profondità. Verso la *shell* si trova un eccesso stechiometrico per il Pb di circa 61%.

Questo risultato è importante, perché per la prima volta per questo materiale siamo riusciti ad avere una stima sull'eccesso stechiometrico del Pb.

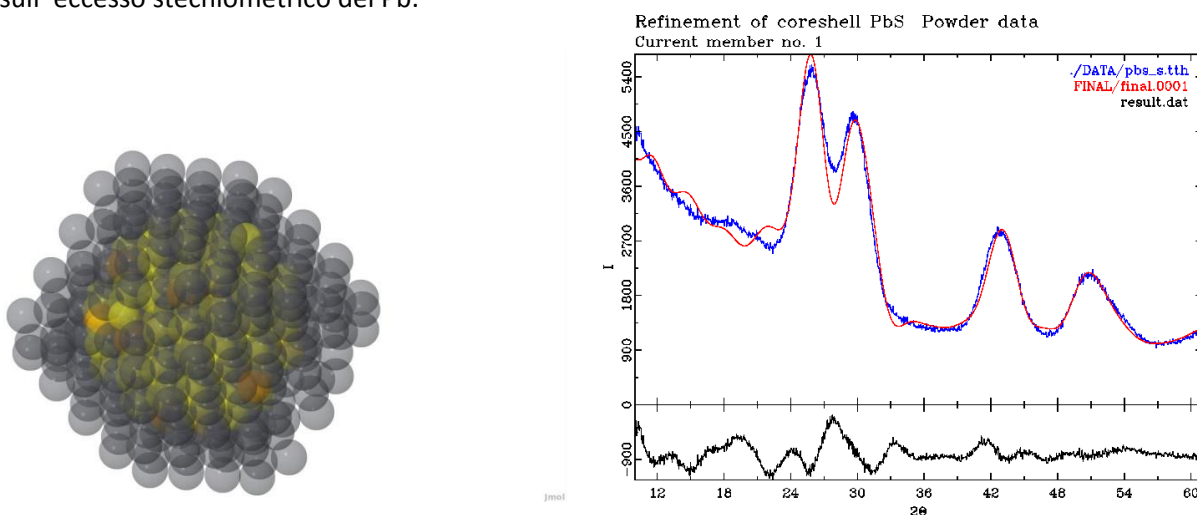


Fig.3 a).la nano particella simulata con l'eccesso di Pb (sfere grigie) verso lo *shell*; b) Il profilo osservato (blu), quello calcolato (rosso) e la differenza (nero) per i dati PbS

2) Nanoparticelle coreshell PbS@CdS

I primi risultati sono presentati nella Figura 4.a ed i parametri principali affinati sono:

Dimensioni della cella cubica PbS: $a=5.882 \text{ \AA}$

Dimensioni del *core*: $1.87 \times 1.64 \text{ nm}$

Spessore della *shell*: $0.84 \times 0.95 \text{ nm}$

Si nota che il profilo calcolato ha una buona correlazione ($R_w=8\%$) con quello osservato (Figura 4), a parte il picco a $2\theta=20^\circ$. Abbiamo fatto un'indagine ed il picco risulta compatibile con PbS_2 (cella tetragonale).

Abbiamo simulato una situazione di un misto di nanoparticelle *coreshell* di PbS@CdS e nanoparticelle di PbS_2 , parametrizzando le dimensioni della seconda ed anche la percentuale di essa. Le dimensioni delle nanoparticelle della PbS_2 sono $3.0 \times 3.0 \text{ nm}$ (più grandi della nanoparticella di PbS@CdS) ed il suo contenuto è di circa 25%. Il risultato finale è presentato nella Figura 4.b

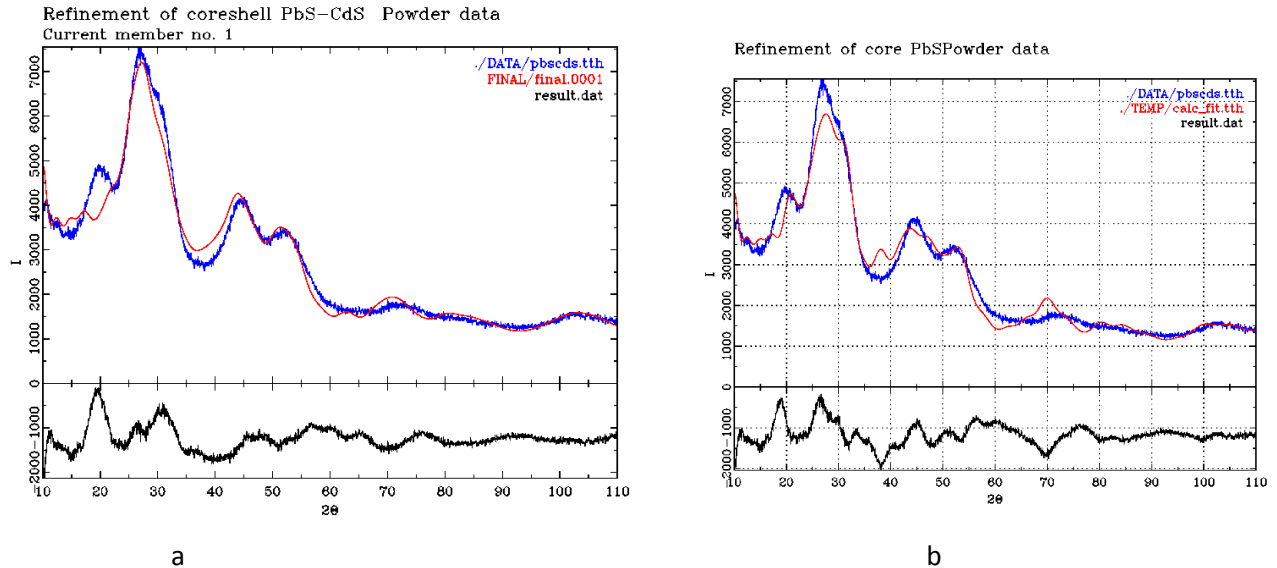


Fig.4 -Il profilo osservato (blu), quello calcolato (rosso) e la differenza (nero) per i dati PbS@CdS a) con simulazione *coreshell* PbS@CdS ; b) con simulazione misto *coreshell* PbS@CdS e PbS_2

I risultati ottenuti sono stati presentati in un seminario durante la permanenza ad Erlagen, e saranno pubblicati in una rivista internazionale, e presentati anche nei prossimi congressi nazionale ed internazionali sulla cristallografia.

Bari, 24 Maggio 2013

In fede

Dritan Siliqi