

**CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE**  
**PROGRAMMA SHORT-TERM MOBILITY 2014**

Fruitore: Dott. Rocco Caliandro

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

Istituzione ospitante: Brookhaven National Laboratory (Brookhaven, New York state, USA)

Periodo di svolgimento: 17 luglio 2014 – 8 agosto 2014

**Rapporto scientifico**

Nell'ambito del programma Short-Term Mobility 2014, il Dr. Caliandro ha svolto un progetto di ricerca presso il National Synchrotron Light Source II (NSLS-II) del Brookhaven National Laboratory (BNL).

Durante la sua visita, il Dr. Caliandro è stato ospitato dalla Photon Science Division del Photon Science Directorate del BNL. Egli ha lavorato col il gruppo della beamline X-ray Powder Diffraction (XPD) di NSLS-II, sotto la supervisione del Dr. Eric Dooryhee., ed ha contribuito allo sviluppo sperimentale e computazionale di una nuova tecnica da lui proposta: la Modulation Enhanced Diffraction (MED). MED è un nuovo metodo per condurre studi strutturali di diffrazione da polveri o total scattering, che introduce selettività strutturale e quantitativa in misure di diffrazione dipendenti dal tempo in una vasta gamma di processi fisico-chimici catalitici. Il MED, nella sua formulazione originale, consiste nell'applicare uno stimolo esterno periodico (pressione parziale di reagenti, temperatura, pressione, campo elettrico, concentrazione di drogante) per evidenziare le caratteristiche strutturali responsabili delle proprietà fondamentali dei materiali di materiali funzionali e ingegneristici.

Il progetto è stato svolto in due parti:

1) Sono stati eseguiti esperimenti di diffrazione da polveri su campioni di interesse del Dr. Caliandro alle beamlines X18A, X7B e X17A di NSLS, una sorgente di sincrone presente nel BNL. Tale sorgente ha caratteristiche ideali per lo studio dei materiali, in quanto lavora ad energie di fascio di 67 KeV, molto più alte delle normali sorgenti da laboratorio (8 KeV), ed utilizza rivelatori ad area in grado di acquisire una intera raccolta dati in qualche secondo. Di seguito sono esposti gli esperimenti che hanno portato ai risultati migliori.

a) sono stati analizzati i seguenti composti:

$[K(H_2O)][Pd(bzq)(CN)_2]$ , bzq=7,8-benzoquinolinato

$[K(H_2O)][Pd(ppy)(CN)_2]$ , ppy=2-phenylpyridinato

$[K(H_2O)][Pt(bzq)(CN)_2]$ , bzq=7,8-benzoquinolinato

$[K(H_2O)][Pt(ppy)(CN)_2]$ , ppy=2-phenylpyridinato

Questi hanno la proprietà di cambiare colore e impacchettamento cristallino in dipendenza dal loro stato di idratazione. L'esperienza è consistita nel variare la temperatura sul campione da 295 K a 425 K in steps di 5 K per mezzo di un sistema a getto di azoto (cryo-cooler) operante in situ, acquisendo immagini di diffrazione in ogni step. In corrispondenza della temperatura di circa 395 K si è osservata una transizione di fase in ciascuno dei composti, rilevata sia dal cambiamento di colore della parte di campione esposta al fascio, sia dal cambiamento nel pattern di diffrazione. Le differenze tra i profili di diffrazione possono essere apprezzate osservando la Fig.1. I campioni hanno mostrato dei cambiamenti irreversibili, in quanto abbassando la temperatura da 425 K a 295 K i profili di diffrazione sono rimasti simili a quelli ottenuti alzando la temperatura. Le misure sono state acquisite utilizzando rivelatori ad area a distanza di circa 200 mm dal campione, una configurazione che ha permesso di calcolare la funzione "Pair Distribution Function" (PDF) a partire dai profili osservati. Tale funzione sarà usata per ottenere informazioni circa i cambiamenti strutturali occorsi durante la transizione.

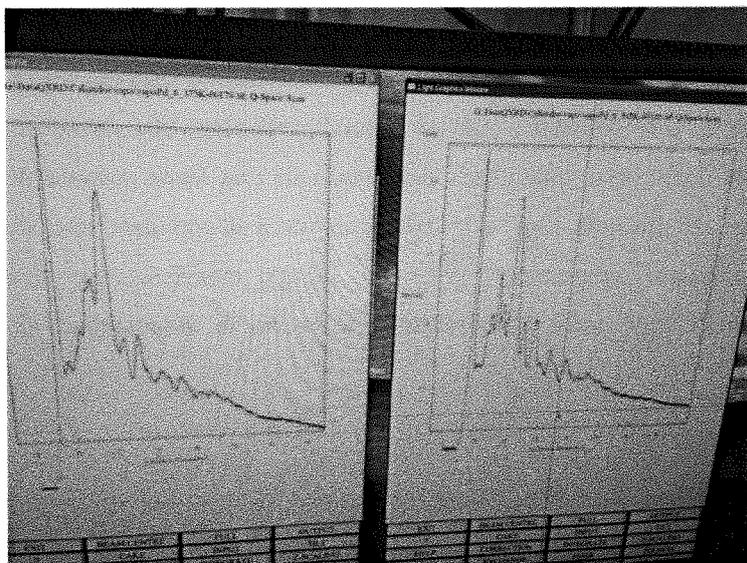


Fig.1: Immagine di due profili di diffrazione ottenuti a temperature diverse per il campione  $[K(H_2O)][Pd(ppy)(CN)_2]$ , acquisita nel corso dell'esperienza. Le differenze chiaramente visibili sono dovute ad una transizione tra due diversi stati di idratazione del composto.

Una analisi preliminare dei dati è stata eseguita nel corso della visita al BNL, utilizzando il programma RootProf [Caliandro, B.D. Belviso "RootProf: software for multivariate analysis of unidimensional profiles" J. Appl. Cryst. 47 (2014) 1087-1096]. I profili di diffrazione acquisiti a diverse temperature per ogni campione, una volta riscaldati in modo da avere stessa media e varianza unitaria e sottratti del fondo, sono stati uniti in una matrice di dati. In fig.2 è mostrata la matrice dei dati ottenuta per il campione  $K(H_2O)[Pt(ppy)(CN)_2]$ , dove i profili aventi numero da 0 a 34 sono stati acquisiti per valori di temperatura crescenti da 295 K a 405 K, e quelli aventi numero da 35 a 43 per corrispondenti valori di temperatura decrescenti. Le matrici di dati così ottenute sono state sottoposte ad una analisi a componenti principali (PCA). Questa analisi è propedeutica all'applicazione della tecnica MED. Le prime due componenti principali (PC1 e PC2) spiegano complessivamente il 99% della variabilità presente nella matrice dei dati. Gli scores di PC1 e PC2 sono mostrati in Fig.3: essi individuano molto chiaramente il cambiamento nei dati dovuto alla transizione di fase, e il fatto che tale cambiamento non è reversibile, dato che gli scores nell'intervallo [0, 34] non sono speculari a quelli nell'intervallo [35, 43]. Il confronto tra gli scores di PC1 ottenuti per i quattro campioni è mostrata in Fig.4, dove essi sono stati riferiti alla temperatura del campione durante la misura, invece che al numero di profilo. La Fig.4 caratterizza la dinamica dei cambiamenti strutturali che hanno avuto luogo per effetto della variazione di temperatura. In particolare, dalla sua analisi è possibile dedurre la temperatura critica della transizione di fase cristallina e l'ordine di tale transizione per ciascuno dei composti analizzati.

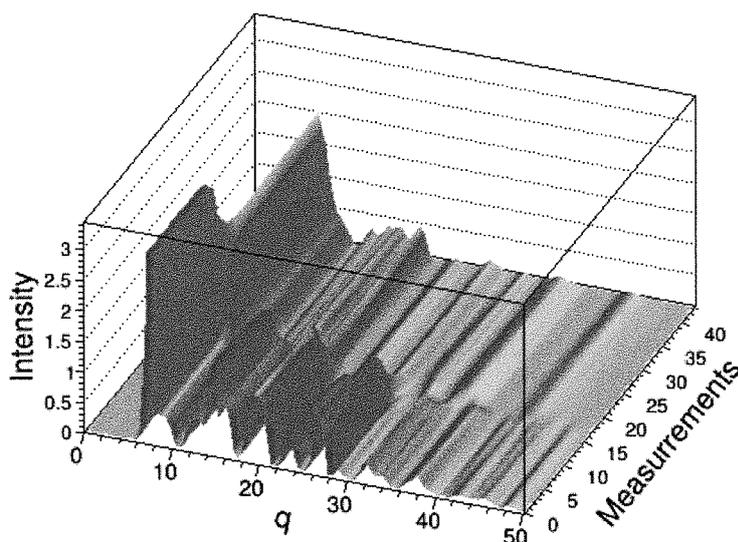


Fig.2. Matrice dei dati per il campione  $K(H_2O)[Pt(ppy)(CN)_2]$ . I diversi profili di diffrazione acquisiti (Measurements) sono riportati in funzione del momento trasferito  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).

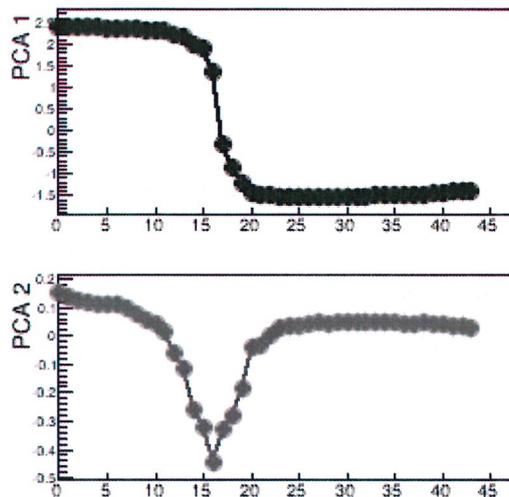


Fig.3. Scores delle prime due componenti principali (PC1 e PC2) ottenuti dall'analisi a componenti principali condotta sui dati raccolti per il campione  $K(H_2O)[Pt(ppy)(CN)_2]$ , in funzione del numero seriale del profilo di diffrazione acquisito.

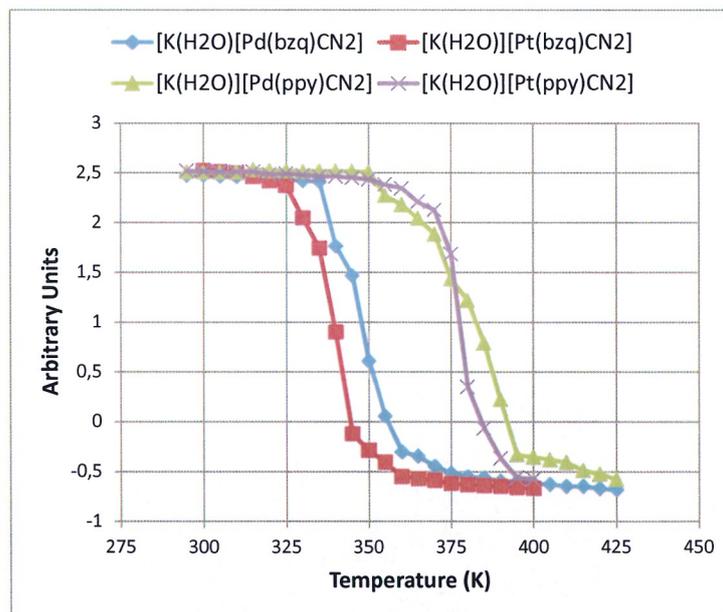


Fig.4. Scores della prima componente principale (PC1), opportunamente riscaldati, in funzione della temperatura presente sul campione durante la misura.

b) Sono stati analizzati due campioni policristallini composti da nano-rods di  $WO_{3-x}$ . L'obiettivo era di identificare la fase cristallina presente nei campioni e le sue variazioni causate dall'ossidazione del campione. I campioni sono stati precedentemente preparati ed inseriti in capillari utilizzando una glove box ad atmosfera inerte (azoto); i capillari sigillati sono stati successivamente spediti al BNL. Gli esperimenti sono stati eseguiti

ponendo il capillare sigillato sul fascio, acquisendo dati in queste condizioni, e successivamente rompendo il capillare ed acquisendo dati ogni 15 minuti, per complessive di 24 ore. Ogni raccolta dati durava circa 2 minuti, e nei restanti 13 minuti il collimatore era chiuso per evitare il danneggiamento da radiazione del campione. Le misure sono state eseguite con un rivelatore ad area posto a circa 200 mm dal campione, una distanza che permette lo studio della diffrazione tramite la PDF. Lo spettro acquisito per uno dei campioni è mostrato in Fig. 5, dove è possibile apprezzare la maggiore risoluzione dello spettro ottenuto al BNL rispetto a quello ottenuto al diffrattometro da polveri in dotazione all'Istituto di Cristallografia. L'analisi "statica" di uno dei profili di diffrazione attraverso la tecnica della PDF permetterà di identificare la fase cristallina presente nel campione, utilizzando programmi di calcolo sviluppati dai ricercatori del BNL (PDFGetX3, PDFgui), per l'utilizzo dei quali il Dott. Caliandro ha ricevuto adeguata formazione nel corso del soggiorno. Un'analisi "dinamica" di tipo MED di tutti i profili raccolti potrà invece individuare i cambiamenti strutturali originati dal fenomeno dell'ossidazione. Un'analisi preliminare in tal senso è mostrata nelle Figs.6-8. La Fig 6 mostra come i cambiamenti dovuti all'ossidazione sono in questo caso minimi, non visibili a prima vista nella matrice dei dati. Tuttavia, l'analisi a componenti principali ha consentito di estrarre le variazioni nel campione, amplificandole. In Fig.7 gli scores di PC1 caratterizzano la dipendenza temporale dei cambiamenti strutturali, mentre in Fig.8 i loadings PC2 contengono unicamente la frazione del profilo di diffrazione dipendente dai cambiamenti strutturali originati dall'ossidazione, così come previsto dalla teoria MED. L'analisi dei loadings PC2 con programmi di fase o di fitting strutturale potrà evidenziare il tipo di cambiamento strutturale avvenuto.

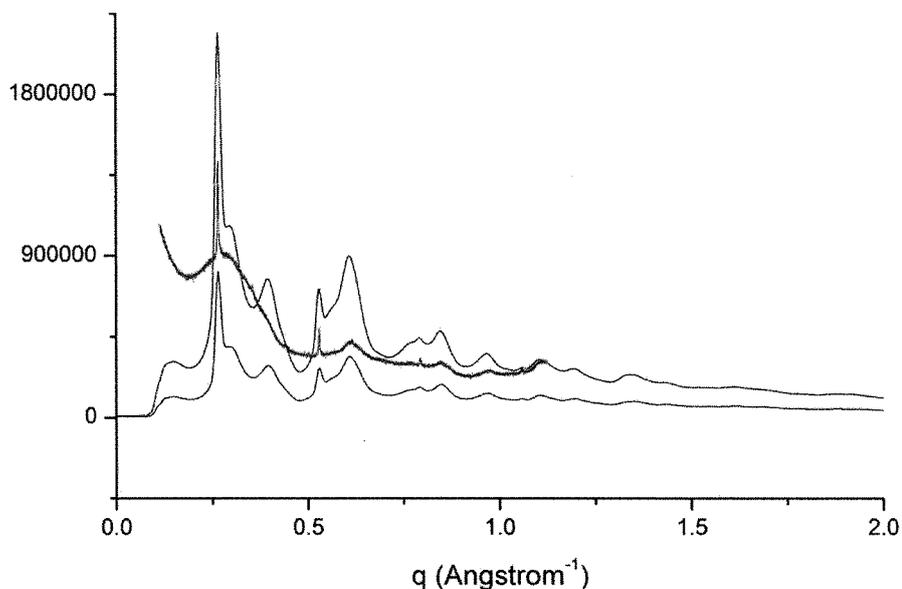


Fig.5: Immagine di due profili di diffrazione ottenuti a temperature diverse per uno dei composti vapocromici analizzati, acquisita nel corso dell'esperimento. Le differenze chiaramente visibili sono dovute ad una transizione tra due diversi stati di idratazione del composto.

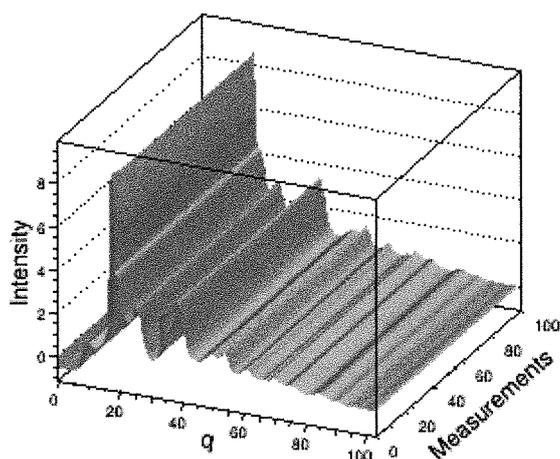


Fig.6. Matrice dei dati per uno dei campioni di nano-rods di  $WO_{3-x}$  analizzati. I diversi profili di diffrazione acquisiti (Measurements) sono riportati in funzione del momento trasferito  $q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).

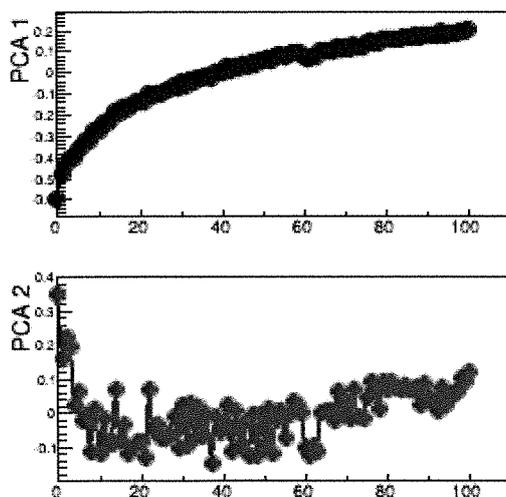


Fig.7. Scores delle prime due componenti principali (PC1 e PC2) ottenuti dall'analisi a componenti principali condotta sui dati raccolti per il campione di nano-rods di  $WO_{3-x}$  mostrato in Fig.6, in funzione del numero seriale del profilo di diffrazione acquisito.

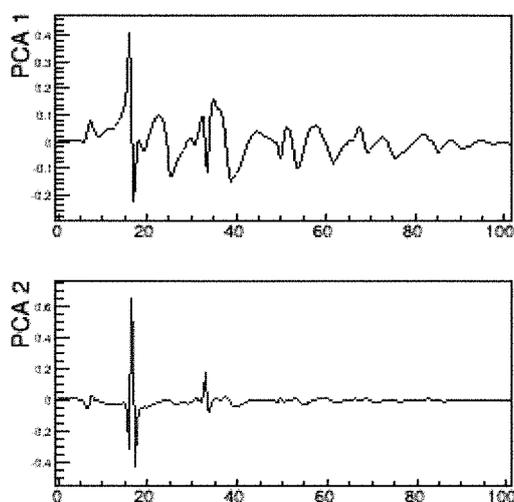


Fig.8. Loadings delle prime due componenti principali (PC1 e PC2) ottenuti dall'analisi a componenti principali condotta sui dati raccolti per il campione di nano-rods di  $WO_{3-x}$  mostrato in Fig.6, in funzione del momento trasferito.

2) E' stata eseguita un'analisi MED con nuovi metodi computazionali su dati di diffrazione raccolti precedentemente ad NSLS. Uno dei principali ostacoli all'applicazione del MED nella sua formulazione originaria risiede nel fatto che la variazione dello stimolo deve essere necessariamente periodica e la risposta del sistema cristallino deve essere proporzionale allo stimolo durante tutto il periodo. Per consentire l'utilizzo del MED a casi più realistici, per i quali queste condizioni non sono verificate, il Dott. Caliandro ha sviluppato metodi alternativi di analisi dei dati, basati su tecniche di analisi multivariata. E' così stata realizzata una nuova versione del MED, che è stata applicata a dati raccolti alla beamline X7B dell'NSLS precedentemente al periodo di svolgimento del programma. La nuova analisi ha permesso di ottenere informazioni strutturali superiori a quelle ottenute con la vecchia versione del MED. I dettagli di questa analisi ed i risultati ottenuti verranno descritti in una pubblicazione che è in corso di realizzazione.

Nell'ambito delle attività ha svolto un seminario dal titolo "New trends in Modulation Enhanced Diffraction", tenutosi il 1 Agosto 2014 nell'ambito dei "friday lunchtime seminars" tenuti settimanalmente alla Photon Science Division.

### Prospettive future

Questa ricerca collaborativa dovrebbe avere un risultato di grande impatto e sarà di reciproco vantaggio. Da un lato il Dr. Caliandro aiuterà ad attuare la tecnica MED nei primi esperimenti che si svolgeranno nella beamline XPD di NSLS-II, previsti per febbraio 2015, con l'obiettivo a lungo termine di applicare la tecnica MED anche alle altre beamlines del NSLS-II, comprese quelle dedicate agli studi su proteine. Dall'altro i nuovi algoritmi sviluppati dal Dott. Caliandro saranno utilizzati per analizzare dati già raccolti all'NSLS o da raccogliere all'NSLS-II e per realizzare pubblicazioni a firma congiunta.

Bari, il 3 Settembre 2014

In fede

Dott. Rocco Caliandro

