

BARI, 1/10/2010

Relazione scientifica sull'attività di ricerca svolta dalla Dott.ssa Jasminka Popovic, fruitrice del Programma *Short-Term Mobility 2010*, dal 13 al 24 Settembre 2010, presso l'Istituto di Cristallografia (IC), sede di Bari

L'attività di ricerca svolta dalla Dott.ssa Jasminka Popovic, fruitrice del Programma *Short-Term Mobility 2010*, dal 13 al 24 Settembre 2010, presso l'Istituto di Cristallografia (IC) sede di Bari, ha riguardato l'uso del package *EXPO2009* [Altomare, A., Camalli, C., Cuocci, C., Giacobuzzo, C., Moliterni, A. & Rizzi, R. (2009). *J. Appl. Cryst.* **42**, 1197-1202] per lo studio strutturale, attraverso dati da diffrazione da polveri microcristalline, di ossidi e spinelli drogati con ioni metallici. Tali materiali, caratterizzati da elevate proprietà optoelettroniche e catodo-luminescenti, sono di notevole interesse applicativo. *EXPO2009* è un pacchetto software, sviluppato da un gruppo di ricercatori dell'IC (di cui il proponente del programma *Short-Term Mobility 2010* fa parte). Esso è distribuito alle industrie e alla comunità scientifica nazionale ed internazionale ed è applicato in molteplici settori quali la chimica, la biologia strutturale, le scienze farmaceutiche, le scienze della terra, la scienza dei materiali. L'obiettivo della ricerca svolta è stato: 1) acquisire esperienza nella soluzione strutturale di ossidi e spinelli drogati con ioni metallici. La fruitrice del presente Programma è esperta in tale settore; 2) individuare e correggere eventuali punti critici del processo di soluzione attraverso *EXPO2009* relativamente ai materiali sopra menzionati.

L'attività di ricerca della Dott.ssa Popovic si è articolata in tre fasi:

1. acquisizione dei profili di diffrazione presso l'IC;
2. soluzione dei materiali di interesse applicativo attraverso *EXPO2009*;
3. ottimizzazione delle strategie di soluzione.

I materiali studiati appartengono alla classe delle mulliti e degli alluminati di zinco:

- La mullite [Gržeta, B., Popović, J., Tkalčec, E., Ivanković, H. (2007) *American Mineralogist* **92**, 412-415] è un materiale importante nella tecnologia della ceramica classica e avanzata grazie alla sua elevata stabilità termica. E' un alluminosilicato con formula generale $Al^{VI}_2[Al^{IV}_{2+2x}Si^{IV}_{2-2x}]O_{10-x}$. Il doping della mullite con cromo è di particolare interesse per ridurre ulteriormente la sua bassa dilatazione termica.
- L' Alluminato di zinco, $ZnAl_2O_4$ (gahnite) [Popović, J., Tkalčec, E., Gržeta, B., Kurajica, S. & Rakvin, B. (2009) *American Mineralogist* **94**, 771-776], avendo buone proprietà ottiche e catalitiche, ha attirato l'interesse come materiale per applicazioni nei display luminescenti, sistemi di auto-diagnosi, sensori di stress ottico-meccanico. Quando drogato con Co^{2+} , Mn^{2+} o cationi delle terre rare, mostra luminescenza e può essere utilizzato come materiale catodoluminescente. Per questa ragione chiarire la struttura è determinante per il controllo e la previsione delle proprietà del materiale.

La Dott.ssa Popovic ha fornito 4 campioni di gahnite drogati con Co al 4%, 8%, 12% e 75%; 2 campioni di gahnite drogati con Mn al 8% e 12% e 2 campioni di mullite drogati con Cr al 2% e al 6%. Tutti i campioni si presentavano come polveri microcristalline. I dati diffrattometrici relativi a ciascun campione sono stati raccolti e successivamente processati con *EXPO2009*. Per la raccolta dati è stato utilizzato il diffrattometro per polveri RIGAKU con generatore ad anodo rotante (12 KW) e rivelatore lineare curvo INEL (120°), in dotazione all'IC.

Tutti i profili raccolti hanno mostrato un elevato grado di cristallinità. Il campione di gahnite drogato al 75% con Co si è presentato poco adatto ad uno studio strutturale a causa dell'elevato grado di assorbimento del Co (picchi di diffrazione non ben risolti dal rumore di fondo).

Il processo di soluzione strutturale *ab-initio* (a partire dal solo dato diffrattometrico e dalla formula chimica) eseguito con *EXPO2009* ha fornito i risultati attesi relativamente alla cella cristallina, al gruppo spaziale e alla struttura cristallina. Pertanto il programma si è mostrato adeguato per la soluzione strutturale della classe di composti analizzati.

Lo studio della determinazione esatta della percentuale di drogaggio è stato affrontato utilizzando il metodo Rietveld in *EXPO2009*. Dall'analisi dei problemi relativi a questo studio è emersa la necessità di ottimizzare opportunamente il metodo, nel pacchetto software, attraverso l'introduzione di nuovi algoritmi di calcolo e procedure grafiche per la gestione di vincoli nei minimi quadrati.

In sintesi, l'attività di ricerca, rivelatasi proficua tanto per il team ospitante che per l'ospite, ha condotto a due principali risultati:

1. E' stato verificato che le procedure di calcolo sviluppate ed introdotte in *EXPO2009* sono efficaci per la buona riuscita di tutte le fasi del processo di soluzione strutturale (determinazione della cella cristallina e del gruppo spaziale, estrazione delle intensità integrate, determinazione del modello strutturale e sua ottimizzazione) di ossidi e spinelli drogati con ioni metallici, attraverso dati diffrattometrici di laboratorio. La Dott.ssa Popovic inviterà anche gli altri gruppi di ricerca con cui collabora ad utilizzare *EXPO2009*.
2. E' stata pianificata una ottimizzazione della procedura di affinamento strutturale basata sul metodo Rietveld.

In fede,

Angela Altomare

