

**SYMPOSIUM ON THE CHARACTERISATION OF  
NANOSTRUCTURED MATERIALS**

**JORNADA DE CARACTERIZACIÓN DE  
MATERIALES NANOESTRUCTURADOS**

**OCTOBER 7 2008/ 7 OCTUBRE 2008**

**FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD DE GRANADA  
AULA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**GRANADA, SPAIN**



## INDEX / INDICE

**PREFACE / INTRODUCCIÓN** 5

**Jorge A. Rodríguez Navarro and José Manuel Domínguez Vera,**  
Universidad de Granada, Granada

**CHARACTERISATION OF NANOCRYSTALLINE MATERIALS BY POWDER  
DIFFRACTION / CARACTERIZACION DE NANOMATERIALES MEDIANTE  
DIFRACCION EN POLVO** 7

**Antonietta Guagliardi,** *Istituto di Cristallografia, Bari, Italia*

**NANOMATERIALS IN THE ABATEMENT OF THE CLIMATE CHANGE: CO<sub>2</sub>  
RECOVERY AND HYDROGEN STORAGE / NANOMATERIALES EN LA  
REMEDIACIÓN DEL CAMBIO CLIMÁTICO: RECUPERACIÓN DE CO<sub>2</sub> Y  
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO** 15

**Sofía Calero Díaz,** *Universidad Pablo Olavide, Sevilla*

**FROM SUPERCONDUCTORS TO DRUGS: A JOURNEY INTO THE  
STRUCTURAL POWDER DIFFRACTION WORLD / DE LOS  
SUPERCONDUCTORES A LOS MEDICAMENTOS: UN VIAJE EN EL  
MUNDO DE LA DIFRACCIÓN ESTRUCTURAL DE POLVO** 21

**Norberto Masciocchi,** *Universitá dell' Insubria, Como, Italia*

## PREFACE / INTRODUCCIÓN

**Jorge A. Rodríguez Navarro and José Manuel Domínguez Vera,**

*Departamento Química Inorgánica, Universidad de Granada, España,*

Universidad de Granada, Granada

Tel.+34- 958248093, Fax: +34-958248526

Email: [Josema@ugr.es](mailto:Josema@ugr.es); [Jarn@ugr.es](mailto:Jarn@ugr.es)

Size diminution of a material to the nanometer regimen leads to drastic modification in its properties, giving rise the apparition of unique features that can not be achieved by the bulk material. Size and unusual properties of nanomateriales confer them great potential technological applications in a wide range of fields.

Advances in nanomaterials strongly depend on the development of new methods getting information about its nature. Specifically, the knowledge of the structure is the key to understand its properties and then to elaborate structure-property correlation, which would be an essential tool in the design and preparation of new nanomaterials with desired properties.

In this regard, X-ray diffraction plays a fundamental role in the knowledge of classical materials. However, this classical approach can not be directly applied to materials in the “nano” scale as a consequence of the lack of long range periodicity and to the “surface effects” (most of the atoms in the nanostructure are unique as a consequence of their location on the surface).

Likewise, the nanometer size phenomena will not only be limited to the properties of the material itself but to its “nanoenvironment”. Thus, the reverse situation, a bulk material possessing voids in the nano size range, will also give rise to the exposure of the confined guest molecules to the materials surface with the concomitant modification of their properties.

This symposium introduces experimental as well as theoretical methods to describe and understand the characteristic phenomena of the “nano world” derived from its size. Special focus will be paid to the X-ray powder diffraction experimental methods (Antonietta Guagliardi, Bari, Italy; Norberto Masciocchi, Como, Italy) and to computational chemistry methods (Sofía Calero, Seville, Spain) with the aim of

knowing both the structure and the dynamics of these systems. Such methods will permit us to understand some relations between structure and properties in genuine nanosystems, which opens door to the design of the future materials.

La disminución del tamaño de un material hasta el nivel nanométrico lleva consigo una modificación muy profunda en sus propiedades que conduce a la aparición de una serie de comportamientos singulares que no se encuentran en el material macroscópico. La combinación del tamaño y de las propiedades inusuales de los materiales dan lugar a una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas en campos diversos.

El avance en el estudio de los nanomateriales se encuentra estrechamente ligado al desarrollo de nuevas técnicas y/o métodos que nos confieran información acerca de su naturaleza. Uno de los factores claves en el estudio de este tipo de materiales es el conocimiento de su estructura. Conocer la estructura de un material permite comprender sus propiedades. Correlacionar propiedades y estructura es una herramienta esencial en el desarrollo de nuevos materiales con las propiedades deseadas. En este sentido, la difracción de rayos-X es una de las técnicas de caracterización más utilizadas para el conocimiento de la estructura de materiales clásicos. Sin embargo, este tratamiento clásico no puede ser extrapolado directamente a materiales en la escala “nano” debido, fundamentalmente, a la falta de periodicidad a largo rango y a los denominados “efectos de superficie” (la mayoría de los átomos en una nanoestructura son singulares por estar ocupando posiciones superficiales).

Igualmente, los fenómenos a nivel nanométrico no se van a limitar únicamente a las propiedades del material en sí, si no también a su “nanoentorno”. Así, la situación inversa de un material con cavidades de tamaño nanométrico da lugar a que las moléculas que se alojan en dichos huecos se encuentren altamente expuestas a la superficie del material con la consiguiente modificación en sus propiedades.

En este simposio se abordan tanto métodos experimentales como teóricos que permiten conocer y comprender el comportamiento de materiales como consecuencia de la reducción de su tamaño hasta la escala “nano”. Se hará especial incidencia en los métodos experimentales de difracción de rayos-X en polvo (Antonietta Guagliardi, Bari, Italia; Norberto Masciocchi, Como, Italia), así como en métodos de química computacional (Sofía Calero, Sevilla, España) con el fin de conocer tanto la estructura como la dinámica de estos sistemas. Dichos métodos nos permitirán comprender los fenómenos que tienen lugar a escala nanométrica en materiales conocidos lo que nos permitirá el diseño de los materiales del futuro.

# CHARACTERISATION OF NANOCRYSTALLINE MATERIALS BY POWDER DIFFRACTION / CARACTERIZACION DE NANOMATERIALES MEDIANTE DIFFRACCION EN POLVO

**Antonietta Guagliardi**

*Istituto di Cristallografia, CNR - Via G. Amendola 122/O, 70125 Bari, Italy*

*Email: antonella.guagliardi@ic.cnr.it*

The interest in nanostructures (structures at the nanometre length scale, i.e. at the level of few atoms and molecules) is growing very rapidly across several scientific fields due to their unique technological applications. Simple nanostructures are nanocrystals which show chemical and physical properties different from those of the bulk because of the special size-related features. The control of the particle size, size distributions and particle shape of nanocrystals can be addressed to engineer nanophase systems and devices of vital importance in many fields [electronics, semiconductors and optics, catalysis, ceramic, magnetism, medicine (drug delivery, implants), etc.]. Powder diffraction techniques are currently used to qualitatively assess the size scale; they have been tentatively applied for a quantitative characterization of materials in the size range of few nanometres [Vogel et al., 1998, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10853; B. D. Hall, 2000, *J. Appl. Phys.*, **87**, 1666; Zanchet et al., 2000, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11013].

Indeed, the methods of diffraction data analysis from polycrystalline samples at the micrometer size scale have reached a considerable maturity, especially those exploiting the whole experimental pattern (WPPF, Whole Powder Pattern Fitting) like the Rietveld approach [Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 1969]. These methods are nowadays largely applied for the structural and micro-structural characterization of microcrystalline materials (showing a long-range order), as well as for dealing with multiphase patterns in Rietveld quantitative phase analysis. As references see: David et al., 2002, *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, IUCr Monographs in Crystallography, Oxford Science Publications; Mittemeijer & Scardi, 2004, *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Springer Series in Material Science – and references there in. A very recent upgrade description of the experimental and data analysis techniques and their applications can be found in *Powder Diffraction – Theory and Practice* (edited by R. Dinnebier and S. Billinge, , 2008, Royal Society of Chemistry, ISBN 978-0-85404-231-9).

On the contrary, WPPF techniques have been rarely exploited for extracting structural and domain size information of nanocrystalline materials (showing a short-range order) from diffraction data. Let us try to explore the main reasons.

WPPF approaches rely on the base idea suggested by H. Rietveld in 1969, that is to represent the profile of the whole diffraction pattern of a crystalline phase by summing the corresponding Bragg peaks and the background level. The peak intensity is computed by the crystal structure model (chemical species and position of atoms in the unit cell); the peak shape and width, largely dependent on physical sample properties and instrumental effects, are approximated by analytical functions with adjustable parameters. For crystallites sufficiently large in size (order of microns) and not showing defects and lattice deformations, the shape and width of diffraction lines are basically dominated by instrumental factors and, for X-ray diffraction data, line profiles usually show a Voigtian shape (intermediate between a Gaussian and a Lorentzian one), slightly variable with the diffraction angle.

When sample effects influence the shape and width of diffraction peaks, the source of these effects can be many. They include: a) small crystallites (or domains) size, which broadens the peaks, according to the decreased number of scattering centres along the direction normal to the  $hkl$  planes; b) domain size distribution; c) domain shapes and their orientations with respect to the crystallographic axes; d) stacking faults, twin faults, etc. ("structural mistakes"); e) microstrains, that is  $d$  spacing variations within the crystallites; f) a strain effect due to a compositional gradient; g) dislocations. Effects from a) to c) are called "*size effects*" and do not show any dependence on the reflection order, unlikely than the "*strain effects*", from e) to f). Dislocations can show such a dependence.

Sample effects usually do not vary monotonically with the diffraction angle, being systematically dependent on the  $hkl$  direction. Anisotropic peak broadening can be determined by the anisotropy of domain shape and elastic constants as well as by the structural defects, which usually introduce also peak shift and asymmetry. Furthermore, the domain shape can be any, independently of the crystal symmetry and the structural mistakes can produce different effects on symmetry equivalent reflections. The result can be a rather complex peak shape, which cannot be correctly represented by the analytical functions typically used by the Rietveld method.

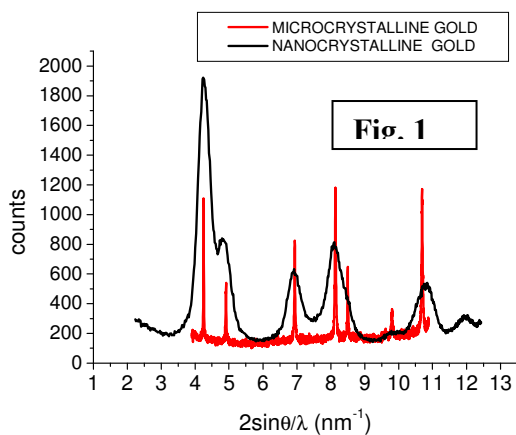
Nanocrystalline materials usually present most of the above described effects and the occurrence of defects can be considered a rule. For example, noble metals with face-centred cubic (fcc) structure are known to form particles having a non-crystallographic symmetry (icosahedral and decahedral), resulting from a very complex twinning (Ino, 1969, *J. Phys. Soc. Jap.*, **27**, 947). This means that the simple cuboctahedral fcc structure of noble metals such as Ag and Au, is not sufficient to

describe the diffraction pattern, as icosahedral and decahedral structures have to be taken into account (Marks, 1984, *Rep. Prog. Phys.*, **57**, 603).

In addition, in nanoparticles the number of atoms on the surface are a considerable fraction of the total atoms number and, as a result of the interplay of surface and volume contributions to the total cluster energy, large strain effects are usually present and size dependent lattice parameters are found for diameters smaller than 5-6 nm [Palosz *et al.*, 2002, *Z. Kristallogr.*, **217**, 497], which limits the applicability of the Bragg law.

As far as concerns the applicability of conventional WPPF methods and Rietveld-based tools developed to deal with diffraction data of microcrystalline and well ordered materials, the conclusion is that they are not directly applicable to nanocrystals. As a visual example, the experimental patterns of a nanocrystalline gold sample (average size 4.1 nm, synchrotron data) is plotted in Fig. 1, together with the experimental pattern of a microcrystalline gold sample (Cu-K $\alpha_1$ , laboratory data), to highlight size, strain and structure effects.

Methods more suitable for dealing with powder diffraction data collected on nanocrystals are those able to model the total sample scattering (i.e. the intensity of the Bragg's peaks as well as the diffuse scattering in between).



This kind of techniques includes the Debye Function method (Peter

Debye, *Ann. Phys*, 1915,

**46**, 809) that applies the Debye formula

to calculate the diffraction pattern  $I(q)$  of nanocrystalline samples. Its

independence of

structure periodicity makes

this approach suitable for investigating

the structure of short-range order and disordered materials. The Debye formula requires an atomic structural model to be applied and involves the calculation and Fourier transform of the inter-atomic distances of each cluster:

$$I(q) = \sum_{l=1}^M \mu_l \frac{\sin(2\pi q d_l)}{2\pi q d_l}, \text{ where } q \text{ is the scattering vector, } d_l \text{ and } \mu_l \text{ are the cluster}$$

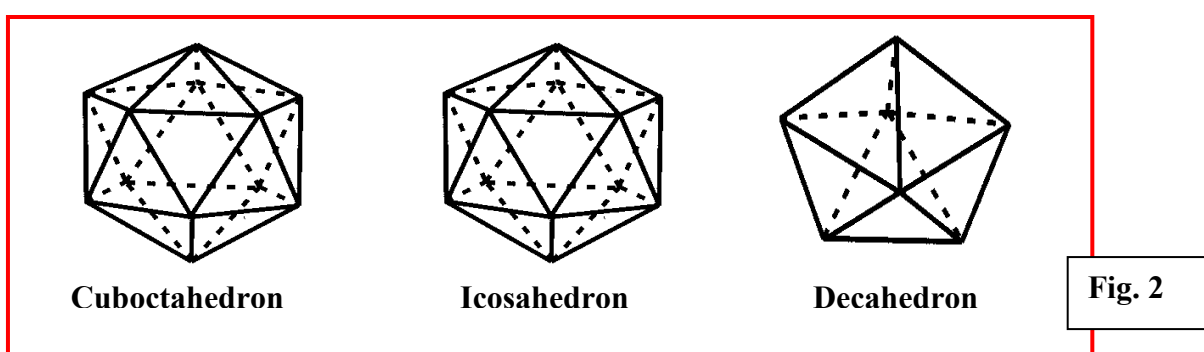
inter-atomic distances and relative multiplicities and  $M$  is the number of nonzero distinct interatomic distances. The main limitation of the Debye approach is that it requires

very long computational time, as the number of distances involved increases exponentially with the cluster diameter. Taking an  $N$ -atoms cluster of spherical shape and diameter  $D$ , with an ordered periodic structure, in general we have  $M \sim N^{2/3} \sim D^2$ ; for irregular shapes and/or very disordered structures  $M \sim N^2 \sim D^6$ .

A WPPF method based on the Debye Function approach is described in Cervellino, Giannini and Guagliardi, 2003 (*J. Appl. Cryst.*, **36**, 1148) to deal with powder diffraction data of randomly oriented nanocrystals (without texture effects). The method uses an efficient distance sampling algorithm (Cervellino, Giannini & Guagliardi, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 995) to make computational times acceptable. It is able to treat mixtures of monoatomic fcc structure and fcc-derived non-crystallographic nanoclusters and has been recently extended to polyatomic materials of spherical shapes. The work is in progress to extend the method to other shapes (rods, platelets, etc) and to treat the more complex stacking-faults and core-shell systems.

The method has been successfully applied to samples of thiol-capped gold NPs (Cervellino, Giannini, Guagliardi & Zanchet, **2004**, *Eur. Phys. J. B*, **41**, 485) in the size range of 2-4 nm for quantitatively characterising them with respect to their structure, size and strain distributions. This application is briefly described in the following to give the main theoretical features of the method.

According to the literature, three main structure types have been considered in the Au samples: cuboctahedral, icosahedral and decahedral; a picture of each of them is given in Fig. 2.



The first ( $C$ ) can be regarded as a cuboctahedral portion of the bulk structure; the icosahedral ( $I$ ) and Decahedral ( $D$ ) structures are multiple twins (often named MTPs, multiple twinned particles) derived from fcc structure: they are *non-periodic* structure types.

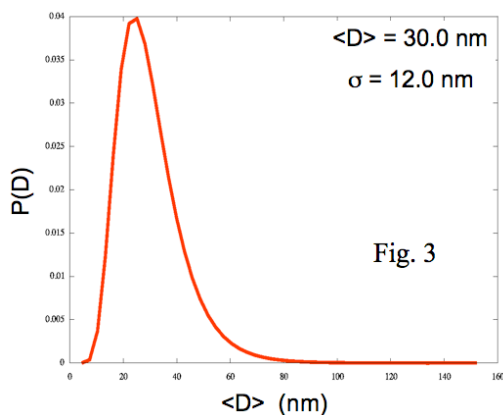


Clusters of different sizes are built up by adding successive atomic shells around one central atom, at the origin. The total number of atoms  $N$  for a cluster with  $n$  shells is:

$$N_C(n) = N_I(n) = (10n^3 + 15n^2 + 11n + 3)/3$$

$$N_D(n) = (5n^3 + 15n^2 + 16n + 6)/6$$

Adimensional interatomic distances are calculated for each cluster of the three structure types for a maximum NP diameter of 50 nm and stored into a database which



may be used independently of the specific material. To save computer time each distance is convoluted in direct space with a gaussian function and all these gaussians are then summed up to obtain a continuous pair distribution function (PDF) which is finally sampled onto a fixed grid with a suitable step. Furthermore, a real sample is correctly described taking into account size and strain distributions and, consequently, extending

the pattern intensity calculation to a number of (strained) clusters of increasing sizes. To take into account these features, the pattern model includes a log-normal size function (Popa & Balzar, 2002, *J. Appl. Cryst.*, **35**, 338) (see Fig. 3), a distribution very commonly found in NPs, according to Kiss *et al.* (1999, *Nanotechnology*, **10**, 25), and an arctangent-like size-strain dependence for each crystalline phase. Strain is approximated as a uniform and isotropic surface-led radial deformation inside each single nanoparticle; static random disorder is represented in the Debye-Waller factor; an amorphous-metal scattering contribution is included in the background to be considered as a surface-related effect. Log-normal size distribution, strain and thermal factors parameters, as well as background coefficients, are adjusted by minimizing the differences of the model pattern with respect to the experimental one. Fig. 4 shows the best fit obtained by applying the DF-based method so far described to one of the thiol-capped gold sample previously mentioned. The cumulative size distribution is given in the inset. Fig. 5 shows the size and strain distribution of each of the three structure type.

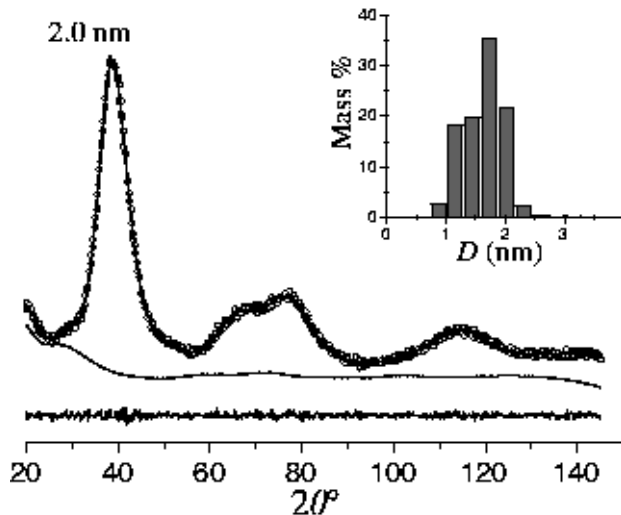


Fig. 4

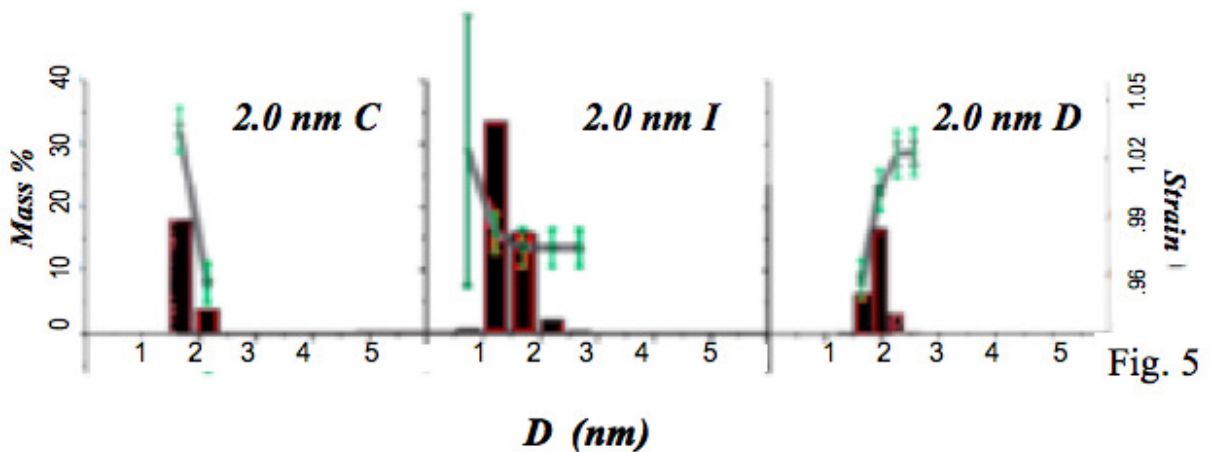


Fig. 5

El campo de los nanomateriales es de rabiosa actualidad debido a sus propiedades singulares y a su potencial para aplicaciones tecnológicas muy variadas. Un material a escala nano- posee propiedades físico-químicas diferentes a las del material a escala clásica. Al mismo tiempo, las propiedades del nanomaterial son muy dependientes del tamaño y por tanto, controlar el tamaño es fundamental para la fabricación de dispositivos tecnológicos.

Las técnicas de difracción en polvo han sido tradicionalmente utilizadas para la caracterización de materiales a escala clásica, sin embargo han sido muy poco explotadas en la escala nano (1-100 nm) debido a que en el caso de cristales suficientemente grandes (escala clásica) que no muestran defectos de red, la forma y anchura de las líneas de difracción son fundamentalmente consecuencias de factores instrumentales y de otros efectos de la muestra, tales como: a) la existencia de dominios cristalinos dentro del cristal, b) su distribución de tamaño y c) su forma y

orientación. Estos efectos son denominados “efectos de tamaño” y no muestran dependencia sobre el orden de reflexión.

Los nanomateriales, debido a su escala de tamaño, presentan este tipo de “efectos de tamaño”. Además, el hecho de que la proporción de átomos en la superficie con respecto al volumen total sea muy elevada genera una tensión adicional, que aumenta al disminuir el tamaño. Para tamaño de partículas por debajo de 5-6 nm, los parámetros de red se hacen muy dependientes del tamaño, lo que limita la aplicación de la ley de Bragg.

La aplicación de métodos convencionales de difracción en polvo basados en métodos de Rietveld no pueden ser directamente trasladados a nanocristales. A modo de ejemplo, en la figura 1 se muestra el diferente patrón cristalino de una muestra de oro a escala clásica y a escala nano. Por tanto, el desarrollo de métodos capaces de abordar la problemática del tratamiento de datos de difracción de nanocristales es esencial para su caracterización. Uno de estos métodos consiste en la aplicación de la función de Debye para calcular el patrón de difracción  $I(q)$  del nanocristal. El hecho de que la función de Debye sea independiente de la periodicidad estructural permite abordar estructuras de corto orden de periodicidad o desordenadas.

La fórmula de Debye requiere un modelo estructural atómico e implica el cálculo de la transformada de Fourier de las distancias interatómicas para cada clúster de átomos:

$$I(q) = \sum_{i=1}^M \mu_i \frac{\sin(2\pi q d_i)}{2\pi q d_i}, \text{ donde } q \text{ es el vector de dispersión, } d_i \text{ y } \mu_i \text{ son las distancias}$$

interatómicas en el clúster y la multiplicidad relativa y  $M$  es el número de distancias interatómicas diferentes. La principal limitación de este método radica en el excesivo tiempo de computación que requiere puesto que el número de distancias a calcular crece exponencialmente con el diámetro del cluster. Para un cluster de  $N$  átomos de forma esférica y de diámetro  $D$  con una estructura periódica ordenada  $M \sim N^{2/3} \sim D^2$ ; mientras que para formas irregulares y/o estructuras desordenadas,  $M \sim N^2 \sim D^6$ .

Cervellino y Gualardi (*J. Appl. Cryst.* 2003, **36**, 1148 ) han desarrollado un método basado en la función de Debye para el tratamiento de datos de difracción en polvo de nanocristales orientados al azar. El método utiliza un algoritmo matemático para el cálculo de distancias que disminuye considerablemente el tiempo de cálculo computacional (*J. Comput. Chem.* 2006, **27**, 995). Esta aproximación es muy útil para el tratamiento de mezclas de estructuras fcc monoatómicas con clústers amorfos y ha sido recientemente extendida a materiales poliatómicas de forma esférica.

A modo de ejemplo de la potencialidad de este método, se describe brevemente su aplicación a nanopartículas de oro de 2-4 nm recubiertas de ligandos tioles *Eur. Phys. J. B*, 2004, **41**, 485). De acuerdo con la bibliografía, el oro puede presentar principalmente tres tipos de estructuras: cuboctaédricas (C), icosaédricas (I) y decaédricas (D) (Figura 2).

La C puede ser consideradas como una porción de estructura del material a escala clásica; la I y D son estructuras que contienen múltiples maclas, proceden de la estructura fcc y no son estructuras periódicas.

Clústers de tamaño creciente pueden ser construidos por adición sucesiva de capas de átomos sobre un átomo central. El número total de átomos para un clúster final con n capas es:

$$N_C(n) = N_I(n) = (10n^3 + 15n^2 + 11n + 3)/3$$

$$N_D(n) = (5n^3 + 15n^2 + 16n + 6)/6$$

Las distancias interatómicas se calculan para cada clúster de los tres tipos estructurales con un diámetro máximo de 50 nm. Estos datos son almacenados y pueden ser usados para cualquier tipo de material. Con objeto de disminuir el tiempo de computación a la hora de salvar todos los datos, se lleva a cabo una convolución de las distancias al espacio directo mediante una función gaussiana y todas ellas son sumadas para obtener la denominada "pair distribution function" (PDF). Por otra parte, una muestra real es correctamente descrita considerando el tamaño y distribución de tensiones, extendiendo su patrón de intensidad calculado a otros clusters de tamaño mayor. El modelo de patrón calculado incluye una función logarítmica del tamaño y una especie de función arcotangente para la dependencia del tamaño y tensión en cada fase cristalina. Los efectos de tensión son aproximadamente uniformes en cada nanopartícula; el desorden está representado en el factor de Debye-Waller; una contribución de dispersión de fracciones de metal amorfas es asimismo considerada en la función base para tener en cuenta los efectos de superficie.

Las funciones de distribución de tamaño, parámetros de tensión y térmicos así como los coeficientes de la función base son ajustados mediante minimización de las diferencias entre el patrón modelo y el patrón experimental. De esta forma se ha logrado obtener el mejor ajuste descrito para las nanopartículas de oro anteriormente descritas (Figura 4).

## **NANOMATERIALS IN THE ABATEMENT OF THE CLIMATE CHANGE: CO<sub>2</sub> RECOVERY AND HYDROGEN STORAGE / NANOMATERIALES EN LA REGENERACIÓN DEL CAMBIO CLIMÁTICO: RECUPERACIÓN DE CO<sub>2</sub> Y ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

*Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales. Universidad Pablo de Olavide, 41013 Sevilla, Spain E-mail: scaldia@upo.es*

Methane (CH<sub>4</sub>) and Hydrogen (H<sub>2</sub>) are currently two of the most promising fuels from the environmental point of view. Methane is clean due to its low carbonaceous and particle emissions after combustion. It is also attractive for its low emissions of greenhouse gases per kW generated in industrial and energy production applications, though it is a very strong greenhouse gas by itself. Natural gas is composed of around 95% methane, traces of heavier gaseous hydrocarbons such as ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) and propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), and other light gasses such as CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. To obtain a cheap and clean fuel from natural gas it is important to purify it since the presence of CO<sub>2</sub> reduces the combustion power efficiency and contributes to greenhouse gas emissions.

Hydrogen has the highest energy content of any common fuel by weight (about three times more than gasoline), but the lowest energy content by volume (about four times less than gasoline), depending on conditions. It is the lightest element, and it is a gas at normal temperature and pressure. Hydrogen can be produced from a variety of resources (water, fossil fuels, biomass) and is a byproduct of other chemical processes. The National Aeronautics and Space Administration (NASA) is the primary user of hydrogen as an energy fuel; it has used hydrogen for years in the space program. Liquid hydrogen fuel lifts the space shuttle into orbit. Hydrogen batteries, called fuel cells, power the shuttle's electrical systems. The only by-product is pure water, which the crew uses as drinking water. Hydrogen is not widely used today but it has great potential as a fuel in the future since fuel cells are expensive to build.

Hydrogen storage and carbon dioxide capture are significant challenges for obtaining cheaper, cleaner and more efficient fuels. A challenge of the foreseen society is to provide reasonable cheap, safe, compact, and reversible storage materials for various applications, among those for the transportation sector. There are several candidate groups for storage materials; each with positive and negative sides. Among them, zeolites and metal-organic frameworks (MOFs) are turning into promising materials for hydrogen storage, gas separation, and purification of natural gas mixtures by adsorption.

Zeolites are interesting materials based on basic building blocks corners sharing TO<sub>4</sub> units, where the T-atoms are usually Silicon, Aluminum, and sometimes also

Phosphorus. The tetrahedrals form different types of units, such as 6-rings, 8-rings, or 12-rings. The importance of these structural units is that they form a network of pores in the zeolite crystal (see figure 1a). Over 180 different structures have been made, all with more or less the same chemical composition but with different pore. The fact that these pores are accessible from the outside and the unique stability of these materials make them interesting for gas separation, carbon dioxide capture and hydrogen storage.

Metal Organic Frameworks (MOFs) have become a novel field of research resulting in numerous publications during the recent years. MOFs are crystalline nanoporous materials that consist of small metal-containing clusters connected three dimensionally by organic ligands. The ligands act as spacers, creating an open porous structure with very high pore volume and surface area. Due to their unusual variety in terms of chemical composition, accessibility and pore dimensions, MOFs are considered as promising candidates to address the current hurdles in gas storage, adsorption separations, and catalysis (see Figure 1b). Despite the increasing amount of publications dealing with the synthesis of new MOFs, much less effort has been devoted to a better understanding of the interactions MOF-guest molecules. From a scientific point of view, zeolites and MOFs are challenging. As most of the activity occurs inside the material, it is very difficult to carry out experiments that provide us information at the molecular level. Understanding a reaction inside the pores requires knowledge on the adsorption of the reactants, on the diffusion of these molecules to the active site, on the chemical conversion at the active site, and subsequently on the products diffusing away from the active site and finally desorbing from the structure. Each of these steps may have an influence on the reaction rates and products that are formed. The presence of molecules inside the material makes it much more difficult to obtain information at the molecular level. In this respect molecular simulations are an excellent complement to the experimental efforts. In this presentation we provide information about how simulations are contributing to a better qualitative and quantitative understanding of the adsorption and diffusion processes on these materials.

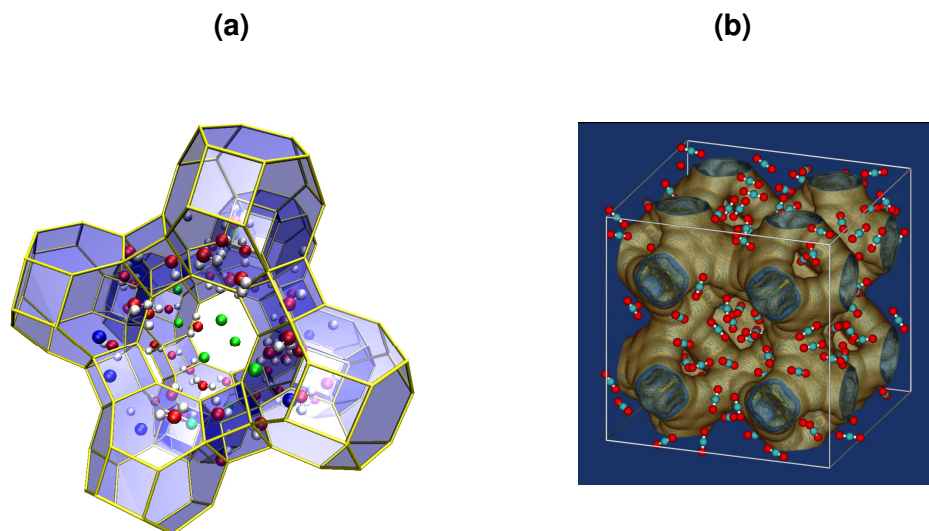


Figure 1 shows two promising materials for hydrogen storage and carbon dioxide capture; a) LTA type zeolites and b) Cu-BTC MOFs. / Figura 1 se muestran dos materiales muy prometedores en el almacenamiento de hidrógeno y la captura de dióxido de carbono; a) zeolita tipo LTA y b) Cu-BTC MOF.

Metano ( $\text{CH}_4$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) son actualmente dos de los combustibles más prometedores desde el punto de vista medio ambiental. La combustión del metano es muy limpia debido a su baja emisión de partículas. Asimismo, se trata de un combustible muy atractivo por su baja emisión de gases de efecto invernadero por kW generado en procesos industriales y energéticos, a pesar de tratarse por si mismo de un gas con un efecto invernadero muy elevado. El gas natural se encuentra compuesto de alrededor de un 95% de metano, trazas de hidrocarburos más pesados tales como etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) y propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), y otros gases ligeros como  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ . Con el fin del empleo del gas natural como un combustible limpio y económico una etapa muy importante es su purificación ya que la presencia de  $\text{CO}_2$  reduce la eficiencia de su poder de combustión y contribuye a la emisión de gases de efecto invernadero.

El hidrógeno es el combustible con el mayor contenido energético por unidad de peso (alrededor de tres veces más que la gasolina), sin embargo presenta el menor

contenido energético por unidad de volumen (alrededor de cuatro veces menos que la gasolina). Se trata del elemento más ligero, tratándose de un gas en condiciones normales de temperatura y presión. Por otro lado, el hidrógeno se puede obtener a partir de una gran variedad de fuentes (agua, combustibles fósiles, biomasa) así como subproducto de distintos procesos químicos. La Sociedad Nacional Aeronáutica y de Administración del Espacio (NASA) es uno de los usuarios principales de hidrógeno como combustible; habiéndolo utilizado durante años en su programa espacial. El combustible de hidrógeno líquido se emplea para propulsar el trasbordador espacial. Asimismo, las baterías de hidrógeno, denominadas pilas de combustible, proporcionan la energía a los sistemas eléctricos del trasbordador. El único producto es agua que la tripulación emplea su vez como agua potable. El hidrógeno no se emplea actualmente de manera intensiva, pero presenta un gran potencial como combustible en el futuro, debido a que la construcción de pilas de combustible es todavía muy costosa.

El almacenamiento de hidrógeno y la captura de dióxido de carbono son retos muy importantes con el fin de obtener combustibles más baratos, limpios y más eficientes. Un reto de la sociedad del futuro es la de ofrecer sistemas de almacenamiento baratos, compactos, seguros y reversibles para diversas aplicaciones incluyendo las de los sistemas de transporte. Hay distintos candidatos que se perfilan como materiales para el almacenamiento, cada uno de ellos con sus ventajas e inconvenientes. Dentro de este grupo, las zeolitas y las redes metalorgánicas (MOFs) se están perfilando como materiales prometedores en el almacenamiento de hidrógeno, separación de gases y purificación de mezclas de gas natural.

Las zeolitas son una clase de materiales interesantes que se encuentran constituidos por bloques estructurales tetraédricos de tipo  $TO_4$  que comparten vértices, en donde los átomos T son silicio, aluminio y en algunos casos fósforo. Los tetraedros forman a su vez diferentes unidades estructurales tales como anillos de 6, 8 y 12 miembros. La importancia de estas unidades estructurales es que forman una red de poros en el cristal de la zeolita (véase figura 1a). Se han construido de esta forma más de 180



estructuras diferentes, todas ellas con más o menos la misma composición química pero con una estructura porosa diferente. El hecho de que los poros sean accesibles desde el exterior así como la alta estabilidad de estos materiales los hacen muy interesantes en aplicaciones como separación de gases, captura de dióxido de carbono y el almacenamiento de hidrógeno.

Por otro lado, las redes organometálicas (MOFs) se han convertido en un área nueva de investigación que ha dado lugar a un número muy elevado de publicaciones en los últimos años. Los MOFs se caracterizan por ser materiales cristalinos nanoporosos que consisten en pequeños cluster metálicos conectados entre sí por ligandos orgánicos de forma tridimensional. Los ligandos actúan como espaciadores generando una estructura porosa abierta con un área superficial y volumen de poros muy altos. Como resultado de la inmensa variedad de su composición química, tamaño de poro y accesibilidad, los MOFs se consideran como candidatos muy prometedores a la hora de superar problemas en el almacenamiento de gases, procesos de separación y en catálisis (véase Figura 1b). A pesar del gran número de publicaciones que contienen la síntesis de nuevos MOFs se ha prestado poco interés a la hora de elucidar la naturaleza de la interacción MOF-molécula huésped.

Desde un punto de vista científico las zeolitas y los MOFs son un área de investigación retadora. Debido a que la mayor parte de los fenómenos tiene lugar en el interior del material es muy difícil llevar a cabo experimentos en los que se obtenga información a nivel molecular. La comprensión de una reacción que tenga lugar en el interior de su estructura porosa requiere conocer el proceso de adsorción de los reactivos, el proceso de difusión de estas moléculas al centro activo, la conversión química que tiene lugar en el centro activo, la difusión posterior de los productos al alejarse del centro activo y finalmente la posterior desorción de la estructura. Cada uno de estos pasos puede influir la velocidad de la reacción y los productos que se formen. La presencia de moléculas en el interior del material hace que sea más difícil el obtener información a nivel molecular. En este sentido, las simulaciones moleculares son un

complemento excelente de los métodos experimentales. En esta presentación se muestra información acerca de como la simulación molecular contribuye a una mejor comprensión a nivel tanto cualitativo como cuantitativo de los procesos de adsorción y difusión en estos materiales.

## **FROM SUPERCONDUCTORS TO DRUGS: A JOURNEY INTO THE STRUCTURAL POWDER DIFFRACTION WORLD / DE LOS SUPERCONDUCTORES A LOS MEDICAMENTOS: UN VIAJE EN EL MUNDO DE LA DIFRACCIÓN ESTRUCTURAL DE POLVO**

*Norberto Masciocchi, Università dell'Insubria, Via Valleggio 11, 22100 Como, Italy  
E-mail: norberto.masciocchi@uninsubria.it*

X-Ray powder diffraction (XRPD) has been widely used in the past as a standard technique for quali- and quantitative phase analysis. This is still the main field of application of the method, since its non-destructive nature raised it to a routine tool for quality control (of ores, metals, alloys, ceramics, high-tech materials, drugs and other commodities) in industrial processes. In addition, when the shape, width and position of the Bragg reflections began to be analyzed in detail, the new field of microstructural analysis emerged, and became an important method for material characterization, probing strain, stress, texture, defects and stacking faults in a large variety of structures. Less known applications of XRPD can also be found in pharmaceutical, medical, artistic and forensic sciences.

In the late 70's, with the automation of diffractometers and the availability of large-scale facilities, a wide group of solid-state chemists, mineralogists and physicists stopped considering this technique as a complementary method for material characterization and understood its inherent power. It was then clear that the structural information contained in a powder diffraction pattern could be retrieved by the simultaneous use of digitized data and by the development of numerical methods and algorithms for data analysis. This was the time of the boom of the Rietveld method, which, relying on a predetermined model, was widely and successfully used for the characterization of materials whose structures were mostly related to archetypal structures or their simple combinations.

Although an early successful structure determination from conventional data has been reported in 1977, it was certainly the pioneering work of Parrish, Hart and Hastings groups (who built diffraction equipment, for synchrotron radiation, capable of reaching, in the mid 80's, the ultimate resolution of  $0.058^\circ$  or less, nowadays paralleled by high-quality laboratory machines) which increased the confidence in the retrieval of structural information from PD patterns. It was then beautifully demonstrated that the ab-initio structure solution of inorganic and organic molecules of moderate complexity (then, with less than 20 non-H atoms in the asymmetric unit) could become a powerful, although expensive, tool affording atomic resolution.

Following these advances, conventional X-ray equipment was also progressively improved, thus opening the field to a much wider community than synchrotrons could ever accommodate. Paralleling the development of the hardware, in the early 90's, a number of computational tools, specifically developed for powder diffraction methods, became available; they include, by now, more than one hundred programs tackling all steps from single peak location up to graphics and tabular presentation of the results; a series of integrated systems, similar to those available for single crystal-data, has appeared in the last decade, allowing a much more user friendly approach to the method.

Nearly 20 years after the renaissance of the powder method, which benefited from the synergic effect of specifically tailored books, conferences, workshops and schools, and to the availability of a rich pool of young and brilliant researchers, several hundreds (but not thousands!) of crystal and molecular structures have been retrieved by ab-initio powder methods only, either from synchrotron radiation data and, lately, from conventional powder diffractometers.

Among them, more than 200 polycrystalline species have been characterized in the Structural Chemistry Laboratories of the University of Milano and Insubria in a joint methodological project, which soon developed into many branches of applied sciences, some of which will be briefly described in the presentation.

For example, intermetallic alloys linked to the  $MgB_2$  superconductor family, ionic compounds of technological relevance, classical coordination compounds (including polymeric species, molecular magnets, nanoporous materials, etc.), organometallic clusters, functional "organic" materials (spin ladders – see Figure 1, or molecular crystals active in enantioselective recognition of racemates - see Figure 2) and even widely marketed drugs (in their polymorphic or solvated forms, see Figure 3) have been thoroughly characterized by us, and will be discussed in details.

A strategic choice was the coupling of ancillary techniques, such as thermodiffractometry, thermal methods (TG and DSC), solid-state  $^{13}C$  CP-MAS NMR, computational and graphical modeling, adding external information to the intrinsically poor(er) diffraction data obtained from less-than-ideal polycrystalline samples. Their impact into the definition of the correct crystal chemistry of the materials under study is valueless. As a final touch, the application of powder diffraction to the comprehension of naturally occurring, ephemeral colloids, of high environmental as well touristic importance, will be illustrated (see Figure 4).

*Since only the lack of suitable single crystals makes PD structural analyses worthwhile, the meaningful use of XRPD as a structural tool is restricted to specific classes of compounds, such as insoluble, thermally unstable compounds which cannot be*

*(re)crystallized; metastable phases destroyed or modified upon manipulation; twins, when the presence of double or multiple diffraction spots makes the “single crystal” way of sampling the reciprocal space inefficient; very small crystals or crystal aggregates; gas-solid, liquid-solid and solid-state reactions fragmenting and misorienting the coherent domains of the starting crystals but preserving the (poly)crystalline nature of the sample.*

Figure 1. Whiskers of highly anisotropic crystals of a Pt doped molecular spin ladder. Its crystal structure has been determined from a “two dimensional” powder diffraction profile lacking of the  $hkl, l \neq 0$  reflections. Figura 1. Filamentos de cristales altamente anisotrópicos de una escalera molecular de espines dopada con Pt. Su estructura cristalina se ha determinado a partir de un patrón de difracción “bidimensional” que carece de las reflexiones  $hkl, l \neq 0$ .

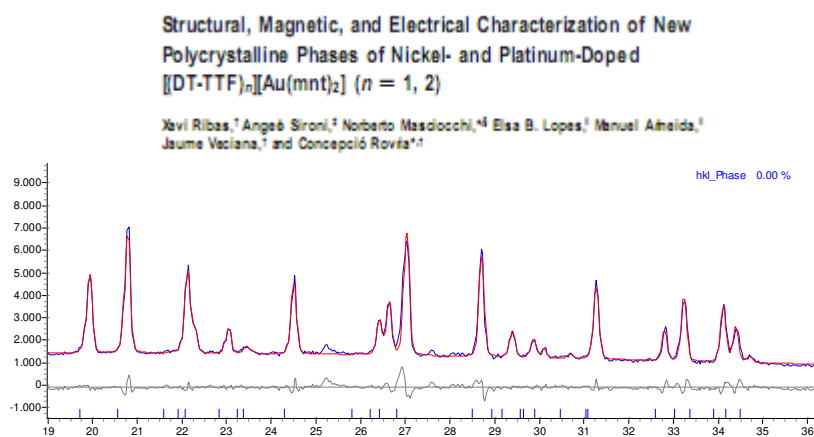
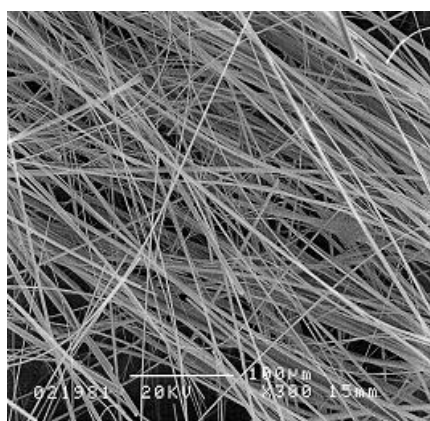
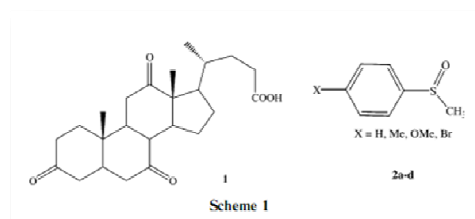


Figure 2. Dehydrocholic acid is capable to recognize, in the solid state, only one enantiomeric form of the R,S pair of chiral sulfoxides, allowing easy separation of the two enantiomers. Figura 2. Ácido dehidrocólico capaz de reconocer, en estado sólido, una de las formas enantioméricas de un racemato R,S de sulfóxidos quirales, lo que permite la separación fácil de dos enantiómeros.

**Structural and analytical powder diffraction studies of the enantioselective inclusion of chiral arylmethylsulfoxides in dehydrocholic acid cocrystals†**

Giancarlo Fantin,<sup>✉</sup> Marco Fogagnolo,<sup>✉</sup> Olga Bortolini,<sup>✉</sup> Norberto Masciocchi,<sup>\*\*</sup> Simona Galli<sup>\*</sup> and Angelo Sironi<sup>†</sup>



DHA + R,S Sulfoxide



DHA : R Sulfoxide

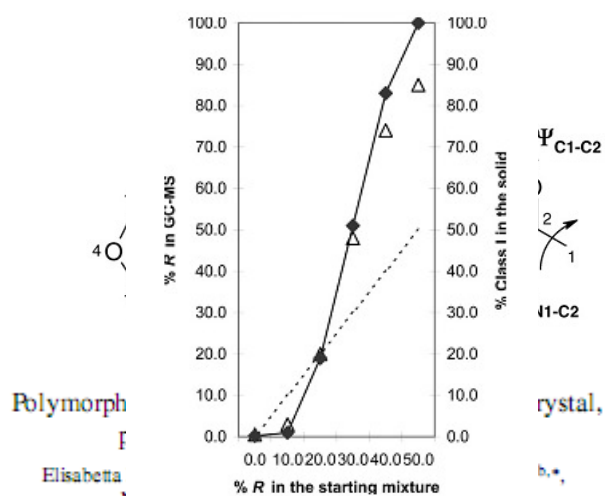


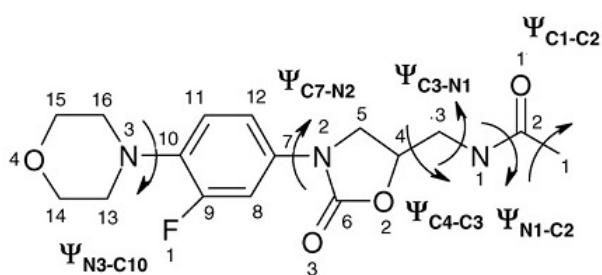
Fig. 2 (●) Weight percent of Class I crystals in the solid and (Δ) percentage of R isomer from GC, on varying the R:S ratio of p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SOMe in the starting mixture. The dotted line indicates the behaviour in the absence of preferential crystallization of one cocrystal over the other. On the basis of our experience, we estimate the associated error bars to less than a few percent.

Polymorph  
Elisabetta

Figure 3. Molecular structure of the Linezolid molecule, and the different conformations found in different polymorphic forms. Figura 3. Estructura molecular de la molécula de Linezolid y las conformaciones encontradas en los diferentes polimorfos.

**Polymorphism of linezolid: A combined single-crystal, powder diffraction and NMR study**

Elisabetta Maccaroni<sup>a,\*</sup>, Enrica Alberti<sup>a</sup>, Luciana Malpezzi<sup>b,\*</sup>, Norberto Masciocchi<sup>a</sup>, Chiara Vladiskovic<sup>c</sup>



Scheme 1.

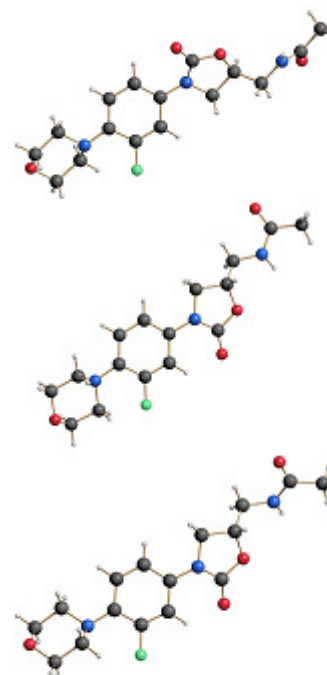


Fig. 4. Schematic drawing of the markedly different conformations of the linezolid molecule as found in form II (top) and in the two crystallographically independent molecules of form IV (a and b). The fluorine atom has been highlighted in all drawings.

Figure 4. The ephemeral **Eva Verde** spring in Northwestern Italian Alps, together with the XRPD traces of nanocrystalline materials of the *woodwardite* family. Figura 4. La efímera fuente **Eva Verde** en los Alpes italianos noroccidentales, así como los patrones de difracción de los materiales nanocristalinos de la familia de la *woodwardita*.



### Environmental factors controlling the precipitation of Cu-bearing hydrothermalite-like compounds from mine waters. The case of the “Eve verda” spring (Aosta Valley, Italy)

SIMONE TUMIATI<sup>1,\*,\*\*</sup>, GASTON GODARD<sup>2</sup>, NORBERTO MASCIOCCHI<sup>1</sup>, SILVANA MARTIN<sup>1</sup>  
and DAMIANO MONTICELLI<sup>1</sup>

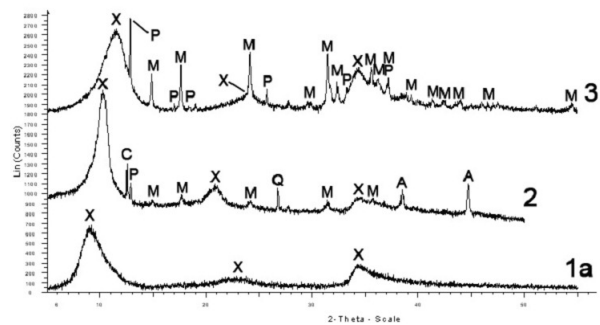


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples 1a (from *Eve verda*), 2 and 3 (from *Galleria Ribasso*). The attribution of peaks to different species was carried out by matching with the ICDD database [P: posnjakite; M: malachite; Q: quartz; C: chlorite; A: aluminium (sample holder)]. “X” refers to the nanocrystalline hydrothermalite-like compound.

La difracción de rayos X en polvo (DRXP) se encuentra ampliamente reconocida como una técnica estándar para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo de fases cristalinas. Actualmente, dichas aplicaciones son de gran interés puesto que se trata de una técnica de análisis no destructivo que se emplea de forma rutinaria en controles de calidad (de menas minerales, metales, aleaciones, cerámicas, materiales de alta tecnología, medicamentos, etc.) en procesos industriales. Asimismo, cuando se analizan en detalle la forma, anchura y posición de las reflexiones de Bragg, surge el campo del análisis microestructural que es un método muy importante para la caracterización de materiales. A partir de este método, se puede obtener información acerca de la tensión, estrés, textura, defectos y fallos en el apilamiento en una gran variedad de estructuras. Otras aplicaciones menos conocidas de la DRXP se pueden encontrar también en campos, tales como el farmacéutico, la medicina, el arte y las ciencias forenses.

A finales de los años 70, gracias a la automatización de los difractómetros y a la disponibilidad de grandes infraestructuras, un grupo de químicos del estado sólido, mineralógicos y físicos dejaron de considerar esta técnica como un método



complementario en la caracterización de materiales y pasaron a darse cuenta del potencial inherente de la misma. Quedó claramente demostrado que la información estructural contenida en un diagrama de difracción de rayos-X en polvo se podría interpretar con el uso simultáneo de los datos digitalizados y el desarrollo de los métodos numéricos y algoritmos necesarios para el tratamiento de datos. Durante este período, se desarrolló el método Rietveld que, basándose en un modelo estructural predeterminado, se usó en gran medida en la caracterización de materiales cuya estructura se encontraba estrechamente relacionada con estructuras modelo o combinaciones simples de las mismas.

Aunque ya en 1977 se describió con éxito una determinación estructural a partir de datos convencionales, no fue hasta el trabajo pionero de los grupos de investigación de Parrish, Hart y Hastings -que construyeron un equipo de difracción para radiación de sincrotrón capaz de alcanzar a mediados de los 80 una resolución máxima de 0.058<sup>o</sup> o incluso menor y que hoy en día se encuentra disponible en equipos de laboratorio de alta calidad- lo que dio lugar a una mayor confianza en la obtención de información estructural de los patrones de difracción de polvo. Fue entonces cuando se descubrió que la resolución estructural por métodos *ab-initio* de moléculas inorgánicas y orgánicas de complejidad moderada (en esos tiempos, con menos de 20 átomos no-hidrógeno en la unidad asimétrica) podría ser una herramienta muy poderosa y a la vez costosa para llevar a cabo su resolución atómica. Además de estos avances, los equipos de difracción de rayos-X convencionales se han ido mejorando progresivamente, por lo que se ha permitido el acceso a esta metodología de un número mucho mayor de usuarios que los que podrían tener acceso a las infraestructuras de sincrotrón. De forma paralela al desarrollo de la instrumentación, al inicio de los años 90, se desarrollaron una serie de herramientas de *software* específicos para el tratamiento de los datos de difracción de rayos-X en polvo. En la actualidad, existen más de cien programas informáticos que cubren una amplia variedad de aplicaciones, desde la localización de los picos hasta representaciones gráficas y tabulares de los resultados. Asimismo, en los últimos diez años, han surgido una serie de utilidades en forma de paquetes que, al igual que en el caso de la difracción de rayos-X de monocristal, facilitan el trabajo del usuario.

Alrededor de 20 años después del renacimiento de los métodos de difracción de rayos-X en polvo, que fue posible gracias al efecto sinérgico de una serie de libros, conferencias y escuelas específicas, así como a una serie de jóvenes investigadores brillantes, se han resuelto unos cientos (no miles!) de estructuras cristalinas y moleculares por métodos *ab-initio* basados exclusivamente en datos de difracción de

polvo, tanto de radiación de sincrotrón como, más recientemente, de difractómetros de polvo convencionales.

Entre estos, se debe destacar que más de 200 estructuras se han caracterizado en los laboratorios de química estructural de las Universidades de Milán e Insubria dentro de un programa metodológico conjunto, que se ha traducido en una expansión en múltiples áreas de ciencias aplicadas, algunas de las cuales se describirán en esta conferencia.

A modo de ejemplo, se describirá detalladamente la caracterización estructural llevada a cabo por nuestro grupo de investigación de aleaciones intermetálicas ligadas a la familia de los superconductores de  $MgB_2$  (compuestos iónicos de importancia tecnológica), compuestos de coordinación clásicos (incluyendo especies poliméricas, imanes moleculares, materiales nanoporosos, etc.), *clusters* organometálicos, materiales “orgánicos” funcionales (escaleras de espines– véase la Figura 1, o cristales moleculares activos en la resolución de racematos- véase la Figura 2) e incluso una gran variedad de medicamentos patentados (en sus formas polimórficas o solvatadas, véase la Figura 3).

El uso de técnicas complementarias, tales como la termodiffractometría, los métodos térmicos (TG y DSC), el  $^{13}C$  CP-MAS RMN, la modelización computacional y gráfica, es útil puesto que añaden información adicional a los datos restringidos que se obtienen de muestras cristalinas no ideales. Sin embargo, el uso de tales técnicas tiene un impacto mínimo en la definición de la estructura cristalina correcta. Asimismo, se presentará también la aplicación de las técnicas de difracción de polvo a la comprensión de la formación natural de coloides efímeros, de gran impacto ambiental así como de gran interés turístico (véase la Figura 4).

Finalmente, la posibilidad de llevar a cabo resoluciones estructurales por difracción de polvo en ausencia de cristales únicos hace ya que esta técnica sea de gran interés. Sin embargo, debe destacarse que el uso más significativo de la misma consiste en la caracterización estructural de compuestos insolubles, térmicamente inestables, que no pueden ser recristalizados; fases metaestables destruidas o modificadas tras su manipulación; maclas, cuando la presencia de manchas de difracción dobles o múltiples hacen que los métodos de indexación de la red recíproca de cristales únicos sea ineficiente; cristales de tamaño muy pequeño o agregados; reacciones gas-sólido, líquido-sólido y reacciones en fase sólida que resultan en la fragmentación y la desorientación de dominios coherentes de los cristales iniciales aunque se preserve la naturaleza (poli)cristalina de la muestra.