



**Le scienze sperimentali, un'opportunità di
aggiornamento nei contenuti e metodi**

LS-OSA Lab, Torino 10 Aprile 2014

Chimica e nanotecnologie: la corsa verso l'ultrapiccolo

Elio Giamello

Dipartimento di Chimica (Università di Torino)
e Accademia delle Scienze





**Le scienze sperimentali, un'opportunità di
aggiornamento nei contenuti e metodi**

LS-OSA Lab, Torino 10 Aprile 2014

Introduzione

Top down vs Bottom up

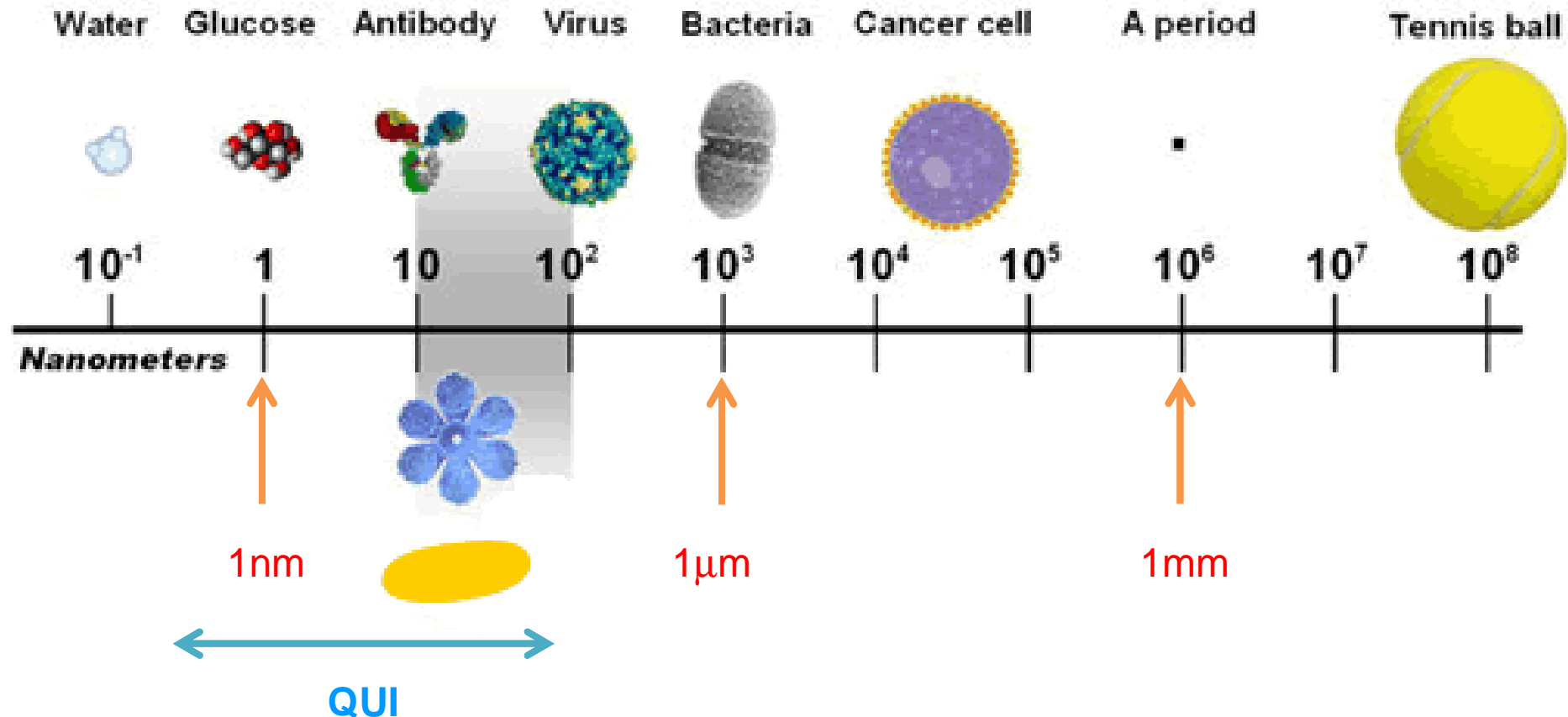
“Vedere” gli atomi e.....manipolarli

Chimica e nanosistemi

Le sorprese del carbonio

La dimensione “nano”: 0.000000001, un miliardesimo di...

Un nanometro è un miliardesimo di metro.

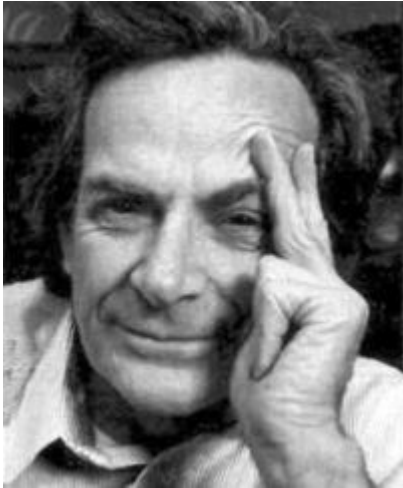


Nanotecnologie:

- Assemblano o preparano sistemi aventi almeno una dimensione a livello nanometrico.
- Manipolano e controllano la materia a livello di singoli atomi e molecole

La previsione di Feynman

“There’s plenty of room at the bottom”



“Considerate la possibilità che anche noi, come la biologia molecolare, siamo in grado di costruire oggetti piccolissimi, che facciano quello che vogliamo; allora potremo anche produrre macchine che manovrino a quel livello ... Non ho paura di dire che la questione decisiva sarà se alla fine, in un futuro lontano, saremo capaci di disporre gli atomi nel modo da noi voluto.”

Richard Feynman, 1959.

Per arrivare al controllo della materia al livello descritto si possono concepire due approcci:

TOP DOWN e BOTTOM UP



Le scienze sperimentali, un'opportunità di
aggiornamento nei contenuti e metodi

LS-OSA Lab, Torino 10 Aprile 2014

Introduzione

Top down vs Bottom up

“Vedere” gli atomi e.....manipolarli

Chimica e nanosistemi

Le sorprese del carbonio

TOP DOWN vs BOTTOM UP

Top-Down

Dal grande verso il piccolo.

Si parte da un materiale complesso, si rimuove il materiale in eccesso (anche dopo aver “disegnato” la traccia da ottenere).

Es. la fotolitografia per i circuiti integrati

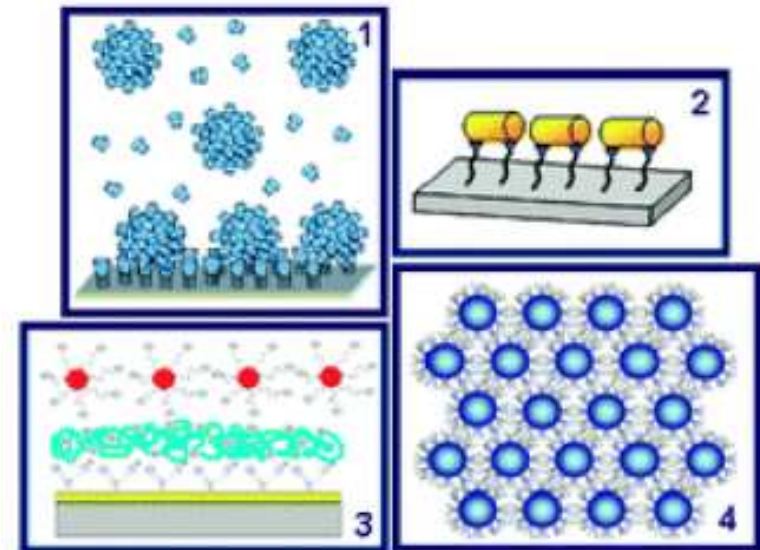
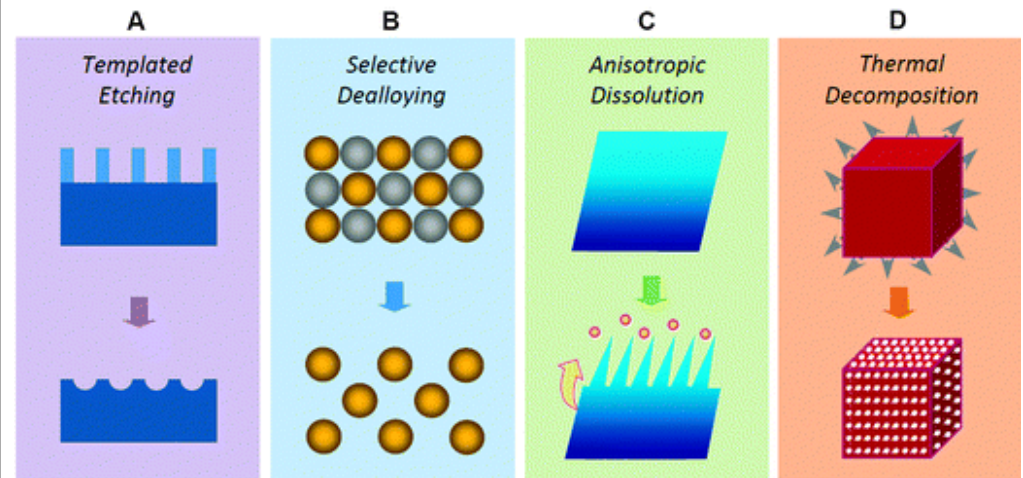
Bottom-up

Dal piccolo verso il grande

Si imita la natura che è una “assemblatrice” di mattoni e crea le strutture partendo dal basso.

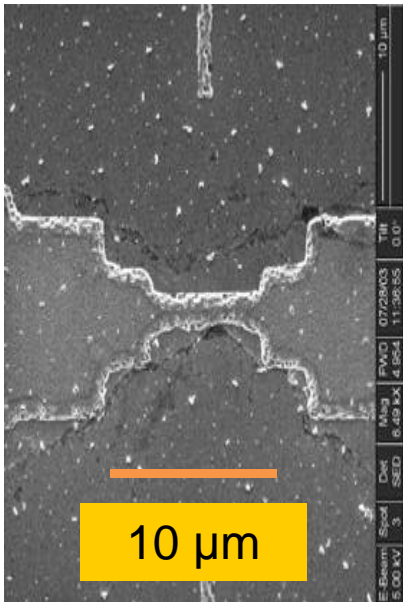
Invece di rimuovere l'eccesso si aggiungono atomi o molecole a creare strutture partendo dal basso.

Chemical Routes to Top-down Nanofabrication



TOP DOWN: fotolitografia per circuiti integrati

E' un processo raffinatissimo. La miniaturizzazione è evoluta costantemente (legge di Moore)



(a) Si/SiO₂ substrate

(b) Sputtering of Cr/Au layers

(c) Spin coat a positive photoresist layer

(d) Ultraviolet exposure - lithography

(e) Part of the photoresist is exposed

(f) Exposed photoresist is removed

(g) Cr/Au layer are etched with etchants

(h) Unexposed photoresist is removed

Si ricopre la superficie con un polimero fotosensibile, si irradia il polimero attraverso una maschera che riproduce il «pattern» da ottenere, si rimuove il polimero esposto alla radiazione e, in quella zona, si erode il materiale in eccesso.



Le scienze sperimentali, un'opportunità di
aggiornamento nei contenuti e metodi

LS-OSA Lab, Torino 10 Aprile 2014

Introduzione

Top down vs Bottom up

“Vedere” gli atomi e.....manipolarli

Chimica e nanosistemi

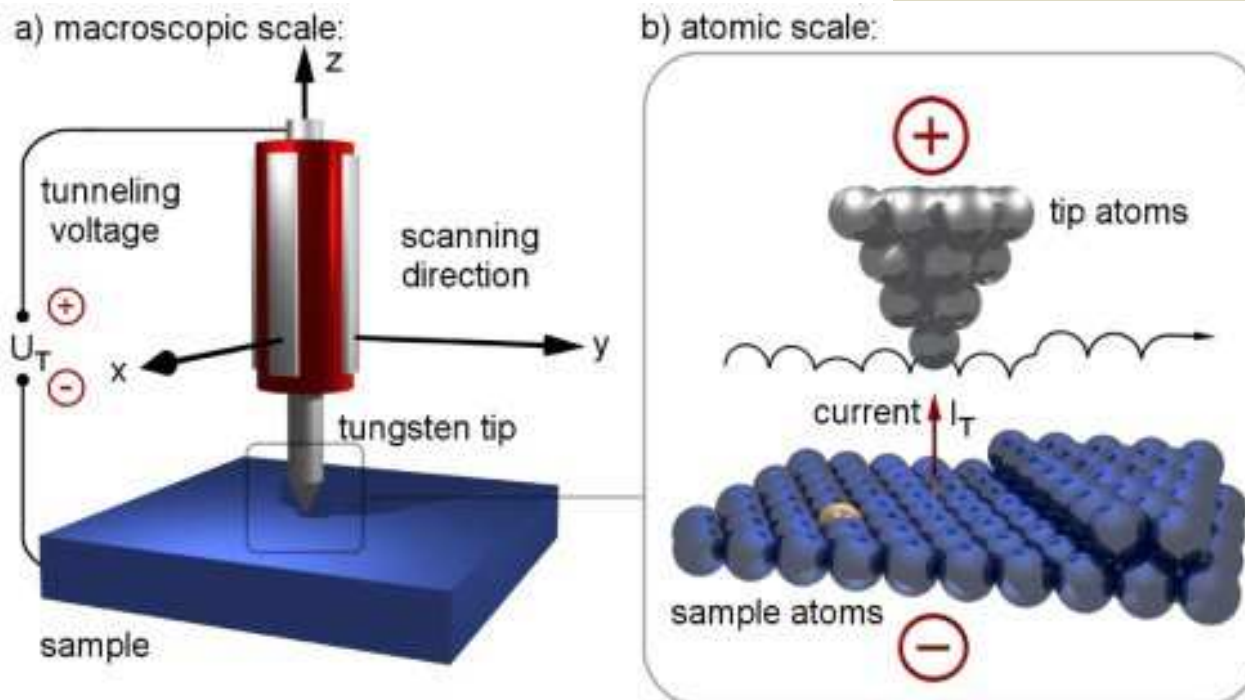
Le sorprese del carbonio

Per manipolare bisogna “vedere”



1981 Gerd Binnig ed Erich Rohrer
(IBM, Zürich) inventano il
microscopio a scansione a effetto
tunnel (STM) Premio Nobel nel
1986

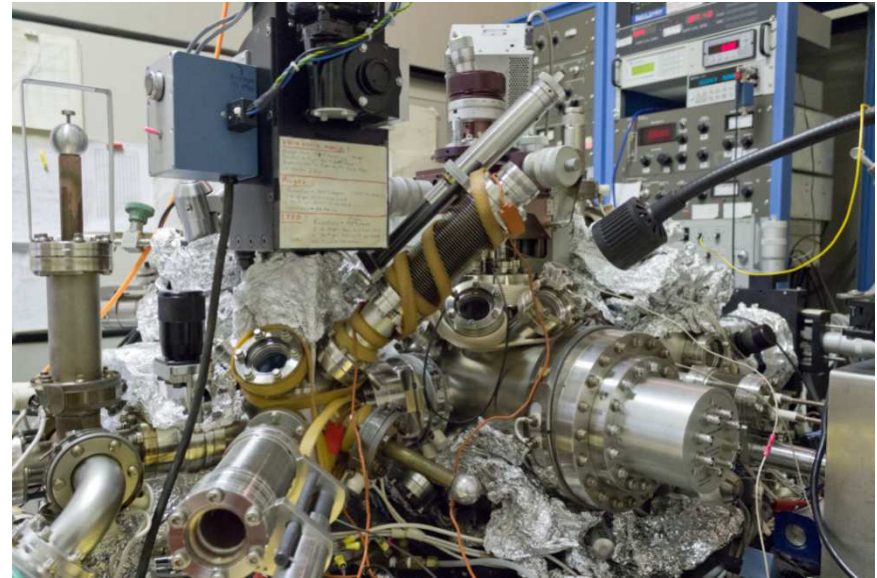
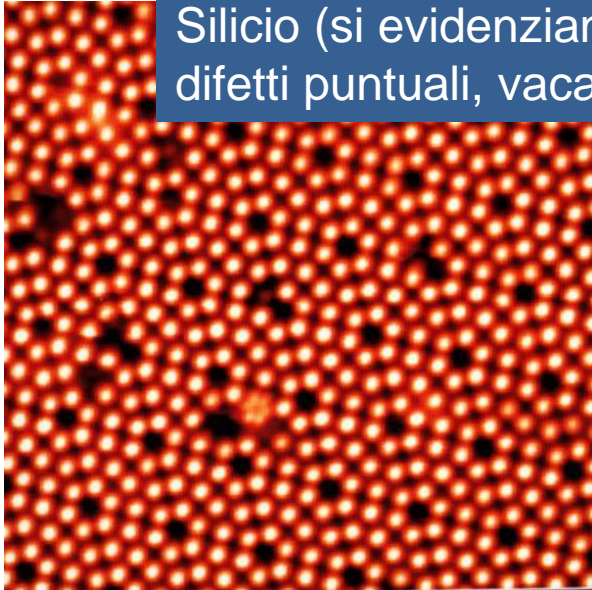
Una punta affilatissima si avvicina alla
superficie dell'oggetto (meno di 1 nm)



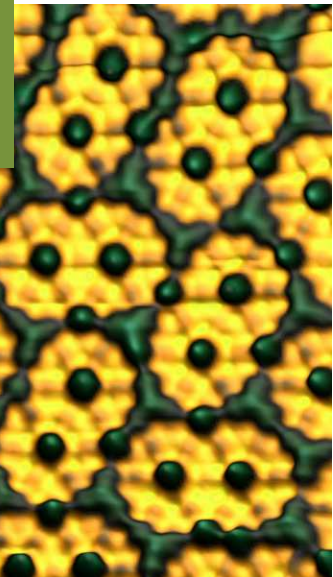
La differenza di
potenziale tra la punta e
la superficie genera un
flusso di elettroni per
effetto tunnel.
Le variazioni di questa
corrente permettono di
ricostruire l'immagine
della superficie
percorsa.

Le immagini STM

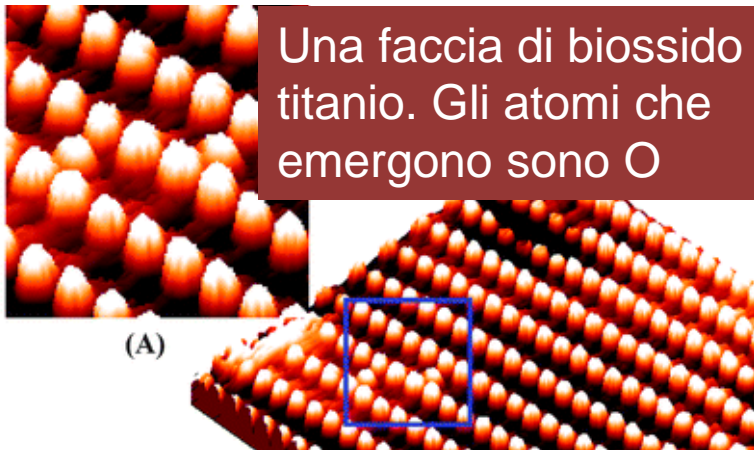
Una faccia cristallina di Silicio (si evidenziano i difetti puntuali, vacanze)



“nanofiori di solfuro di cobalto su oro.
9x9 nanometri



Una faccia di biossido di titanio. Gli atomi che emergono sono O

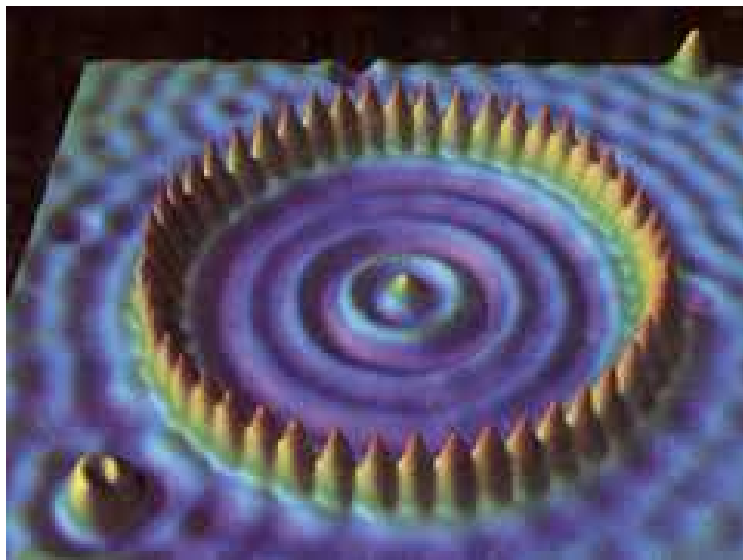
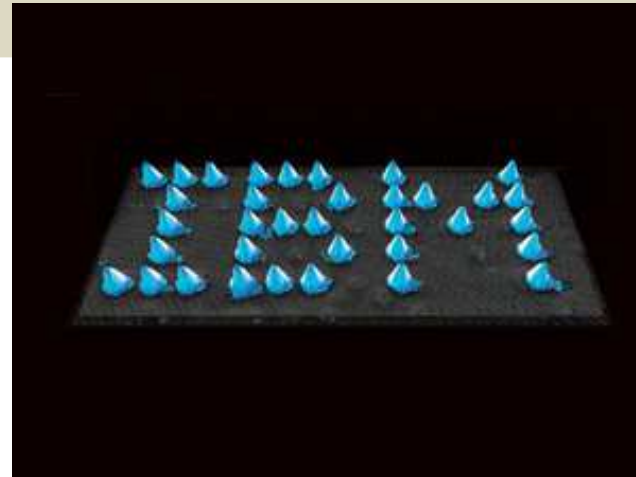


SPMAGE09

Il microscopio STM può manipolare gli atomi!



1990 Don Eigler (IBM, Almaden) con la punta di un STM a bassissima temperatura muove alcuni atomi (35) di Xe su una superficie di Nichel fino ad ottenere il “nano-logo” della sua azienda.



Il “quantum corral” (recinto quantistico) : 48 atomi di ferro disposti su una superficie di rame ottenuto con STM. Il diametro è 14 nanometri.

La chicca: notare le onde stazionarie verso il centro



Le scienze sperimentali, un'opportunità di
aggiornamento nei contenuti e metodi

LS-OSA Lab, Torino 10 Aprile 2014

Introduzione

Top down vs Bottom up

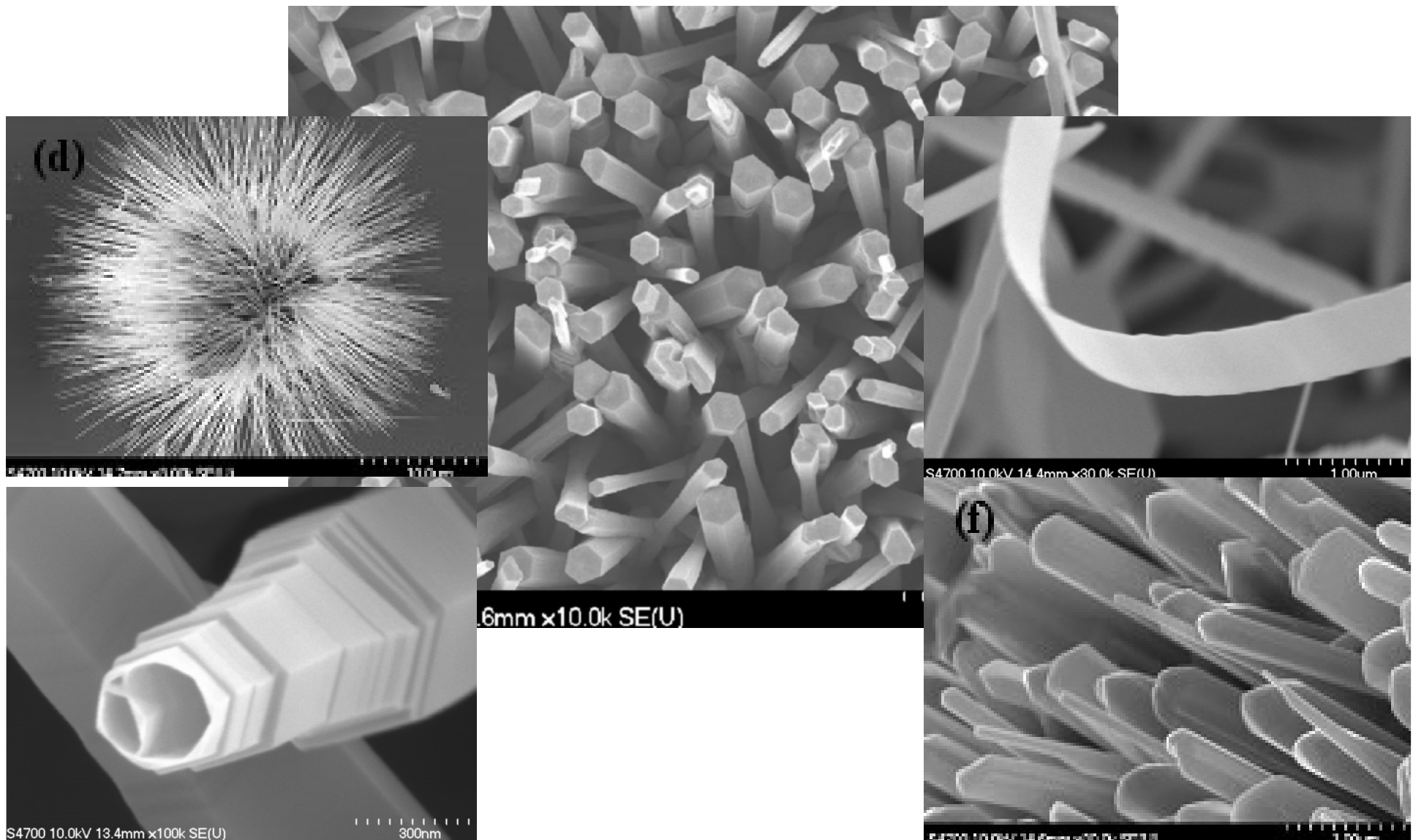
“Vedere” gli atomi e.....manipolarli

Chimica e nanosistemi

Le sorprese del carbonio

Torniamo al **bottom-up**: nano-oggetti

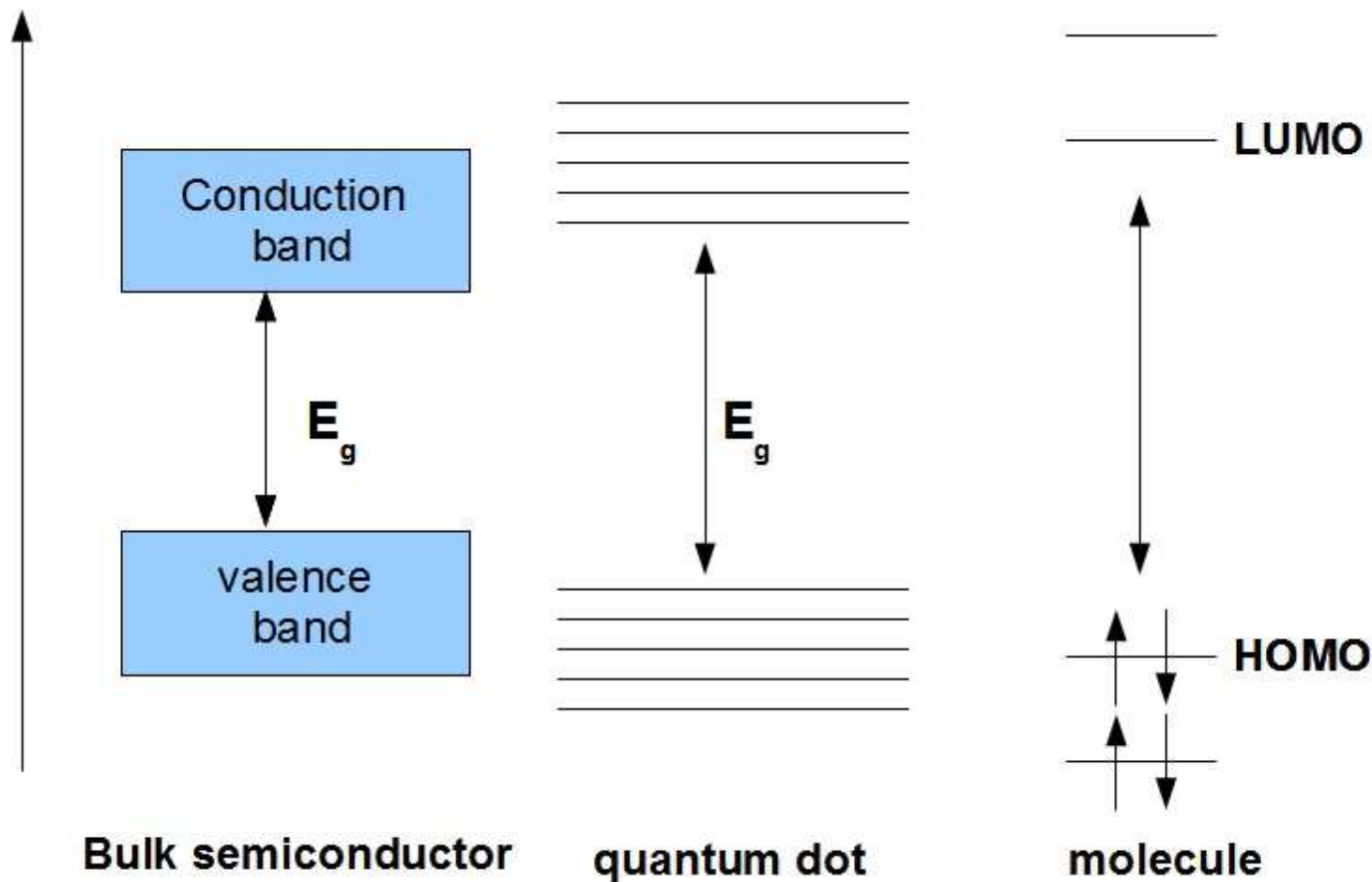
Lo sviluppo di metodiche chimiche di assemblaggio porta alla creazione di forme e particolari : negli esempi varie forme ottenute per ZnO



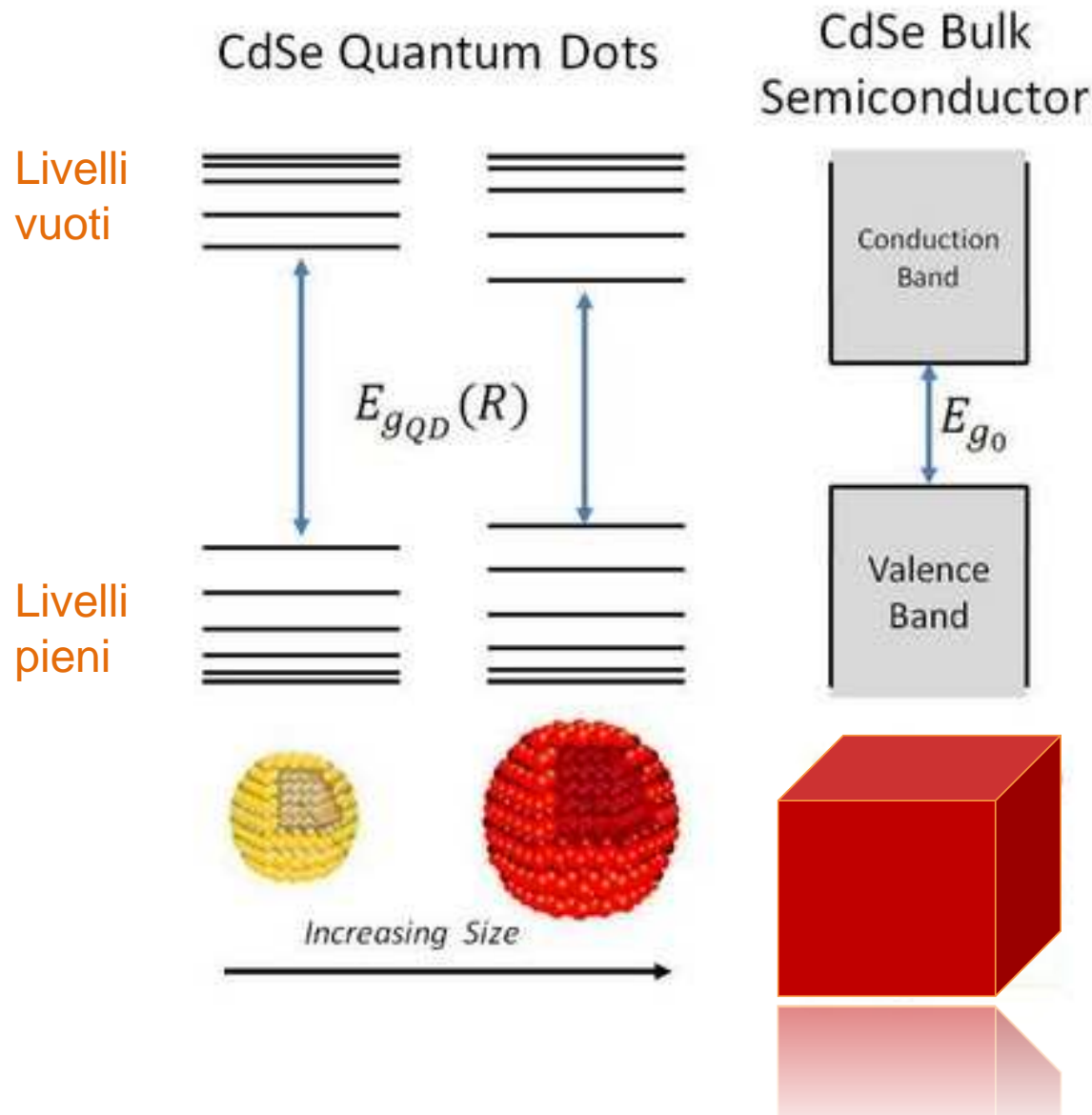
Nanosistemi: sterile esercizio o applicazioni?

Passando da dimensioni macroscopiche a nanoscopiche le proprietà dei solidi (materiali) cambiano

Ciò avviene a partire dalla struttura elettronica.



Nanosistemi: la “terra di mezzo” tra atomi e cristalli



Nanoparticelle di seleniuro di cadmio (un semiconduttore) vengono preparate con taglie differenti.

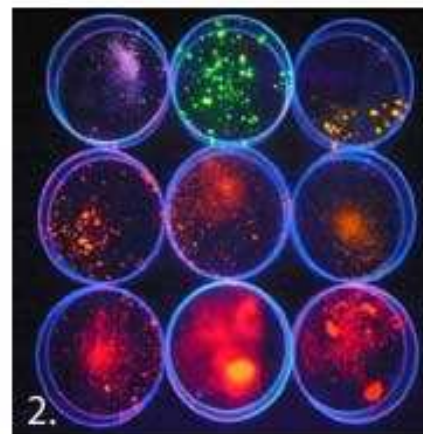
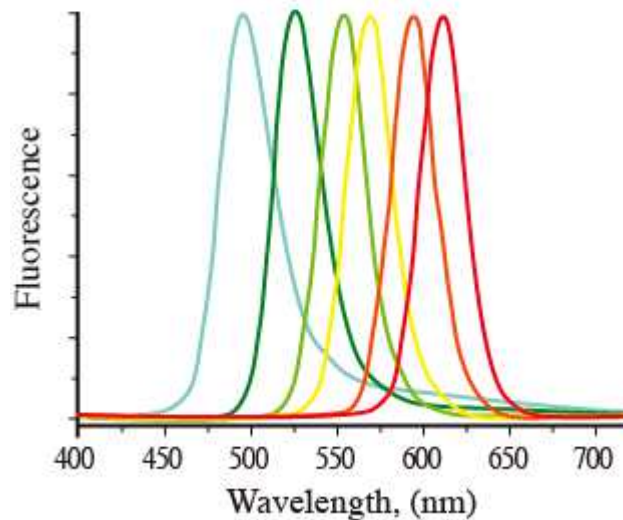
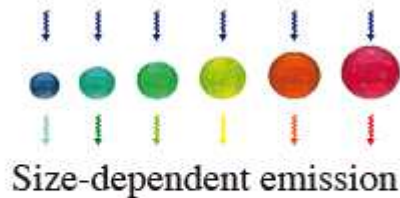
La separazione tra i livelli occupati e non occupati tende a crescere decrescendo la dimensione delle particelle.

Ciò influenza molte proprietà: ad esempio le proprietà ottiche.

Punti quantici e emissione di luce

Il seleniuro di cadmio è fotoluminescente: se irraggiato con luce di una certa lunghezza d'onda emette una luce diversa.

Il colore (lunghezza d'onda) della luce emessa dipende dalla dimensione delle particelle (chiamate quantum dots)



Quantum dots at wavelength of emission.

corresponding colors at the wavelength of emission.

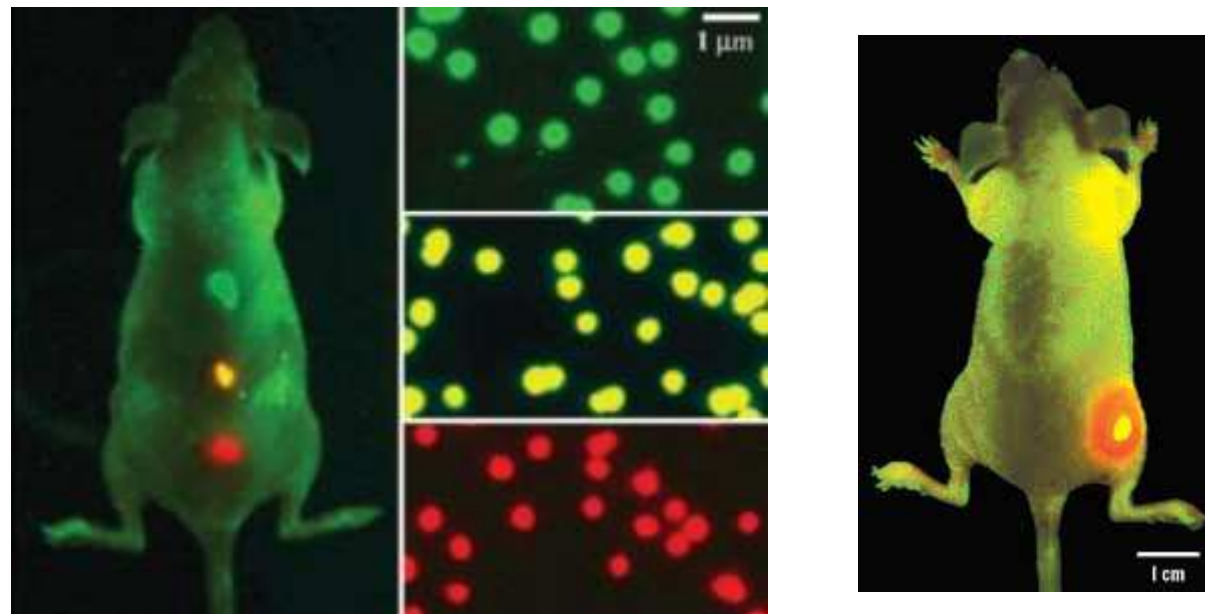


Quantum dots e nanomedicina

Particolari molecole capaci di legarsi a cellule cancerose vengono ancorate alle nanoparticelle di semiconduttore (quantum dots). Il tutto viene iniettato “in vivo”.

La cavia dopo l'iniezione delle nanoparticelle funzionalizzate viene illuminata con la luce eccitante. Le nanoparticelle (concentratesi sulle cellule cancerose) quando stimulate emettono la loro tipica fotoluminescenza

Si chiama “cancer targeting” o “cancer imaging”.



La chimica e le nanotecnologie: un esempio



- L'edificio o la finestra non sono semplicemente schermate.
- Le “tende” multicolori producono energia elettrica per irraggiamento del sole.
- Sono sistemi fotovoltaici detti **DSSC** (Celle Solari Sensitizzate mediante colorante) o **Celle di Grätzel**.



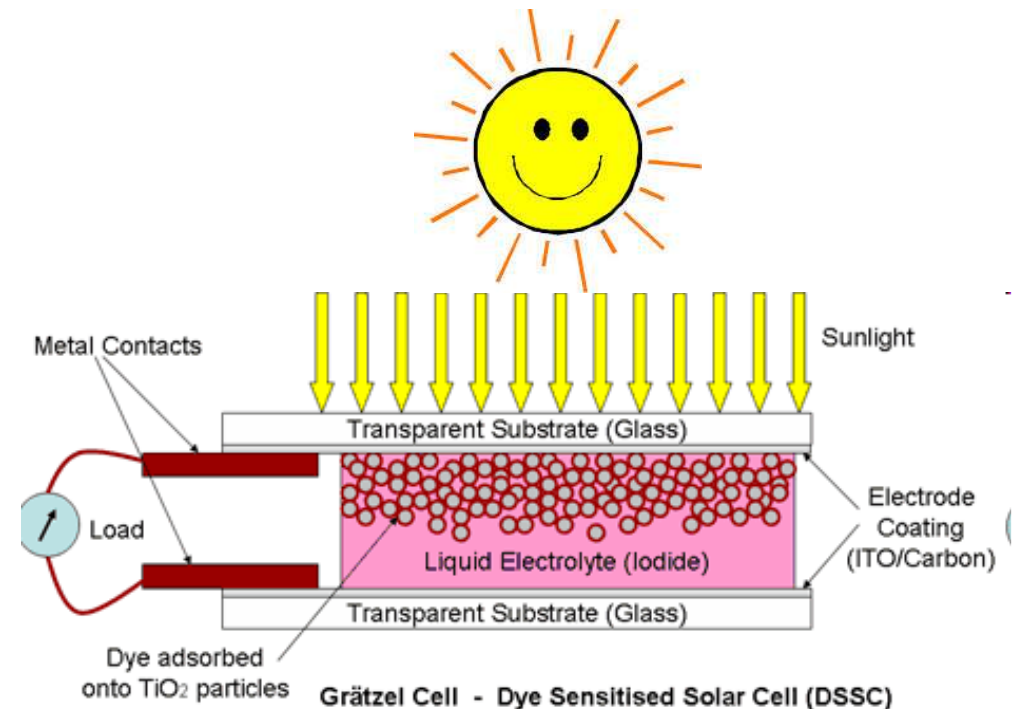
Le celle DSSC o celle di Grätzel



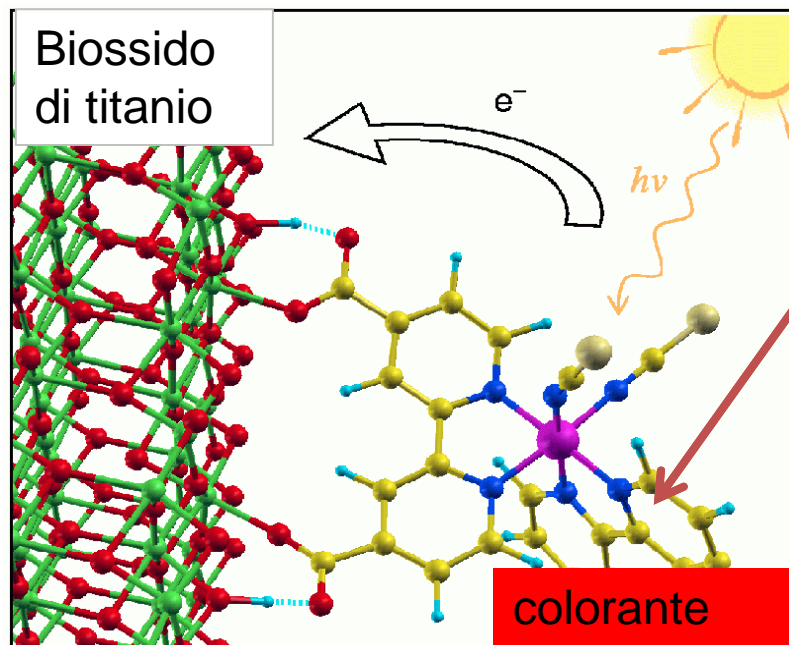
1991 Michael Grätzel (UPL, Lausanne)

- Il fotovoltaico di nuova generazione .
- Un sistema alternativo al Silicio
- Semi-trasparente, Semi-flessibile, Abbastanza economico

Sono dispositivi fotoelettrochimici basati su uno strato di semiconduttore (biossido di titanio) sensibilizzato con un **colorante** che fa da antenna intercettando la radiazione solare come nella clorofilla delle piante (fotosintesi)

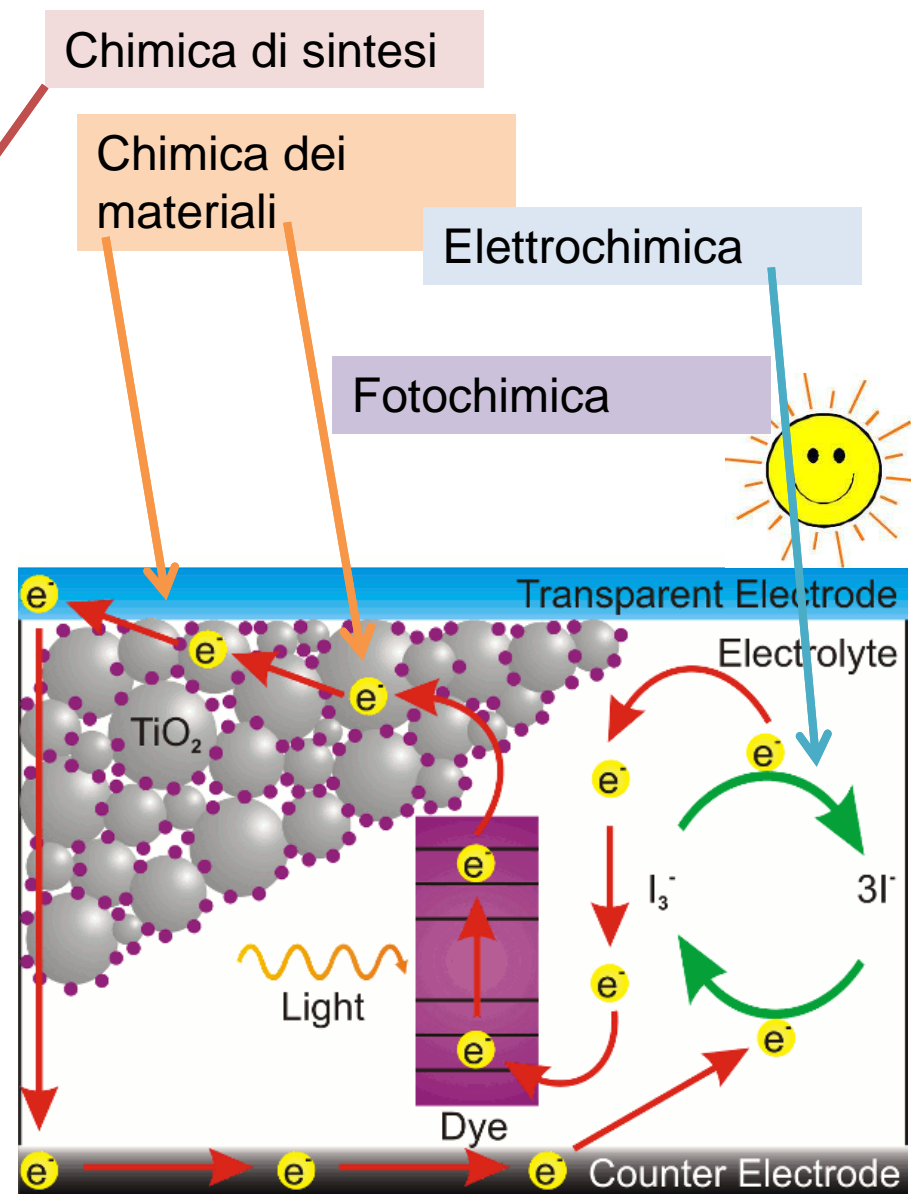


Le celle DSSC : c'è molta chimica!



La radiazione espelle dalla molecola del colorante un elettrone che entra in un circuito elettrico.

Il circuito si chiude tramite un elettrolita che ripristina lo stato iniziale del colorante





**Le scienze sperimentali, un'opportunità di
aggiornamento nei contenuti e metodi**

LS-OSA Lab, Torino 10 Aprile 2014

Introduzione

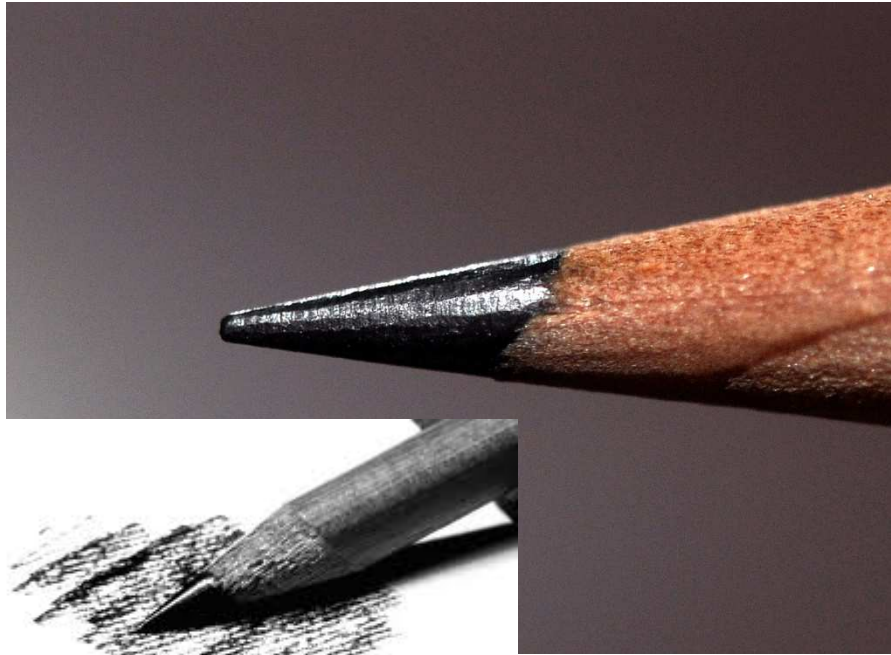
Top down vs Bottom up

“Vedere” gli atomi e.....manipolarli

Chimica e nanosistemi

Le sorprese del carbonio

Carbonio e nuovi nanomateriali



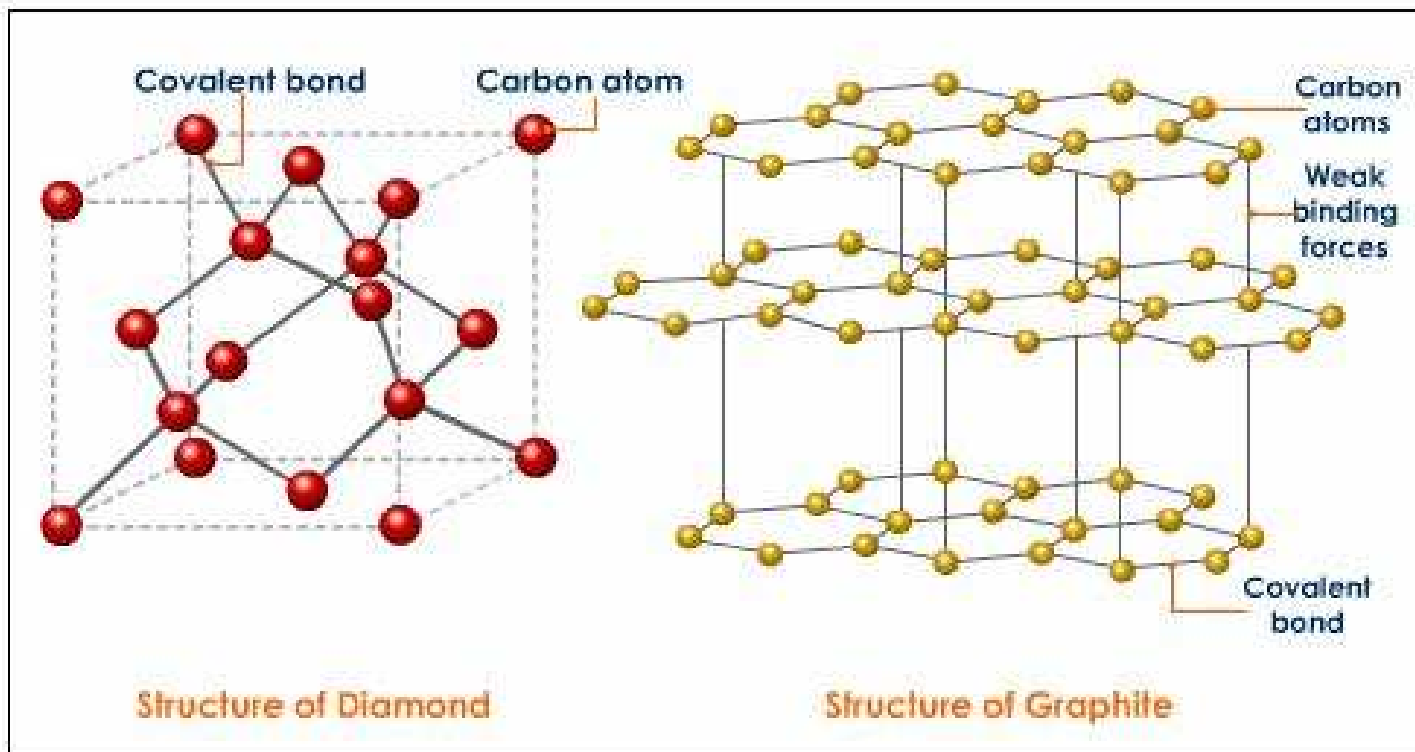
GRAFITE

I due principali allotropi del Carbonio (almeno fino al 1985)

DIAMANTE



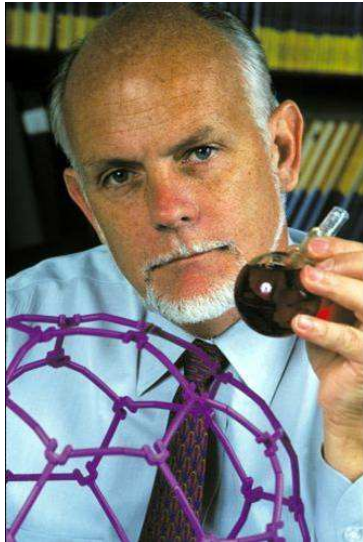
Carbonio e nuovi nanomateriali



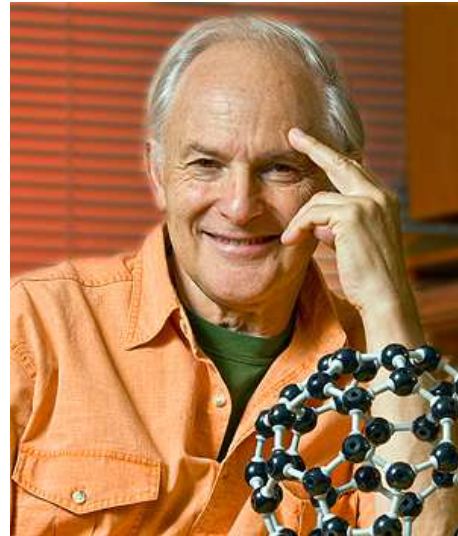
La Chimica del carbonio ha riservato sorprese incredibili negli ultimi venti-trenta anni.

Esistono nuovi sistemi a base di solo carbonio che hanno un ruolo già visibile ma potenzialmente enorme nelle nanotecnologie

I Fullereni

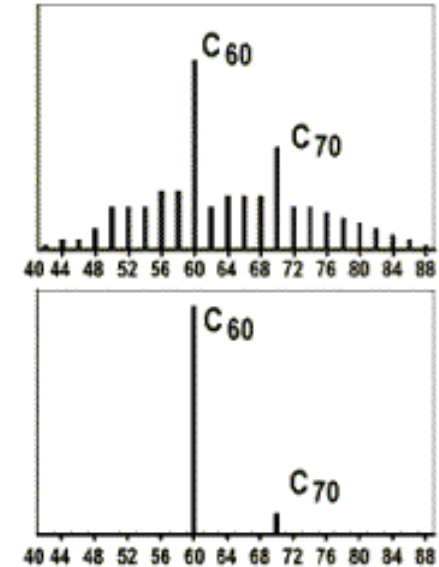


**Richard Smalley
(USA)**



**Harold Kroto
(UK)**

PREMIO NOBEL 1996



Spettri di massa
in varie condizioni

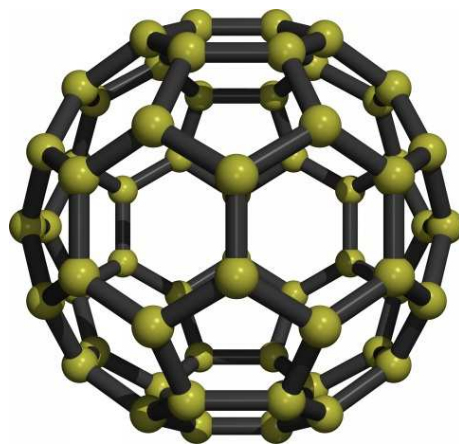
Anni '80.

Studi su aggregati di atomi (cluster) generati da getti di un gas di atomi a velocità supersonica portano, per raffreddamento rapido, alla formazione di aggregati (R. Smalley, USA)

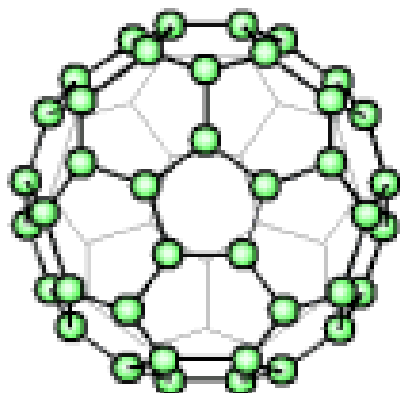
Usando carbonio si ottiene una serie di aggregati in cui domina un membro dalla formula C₆₀ e ci sono quantità minori di C₇₀ (Smalley & Kroto).

I Fullereni

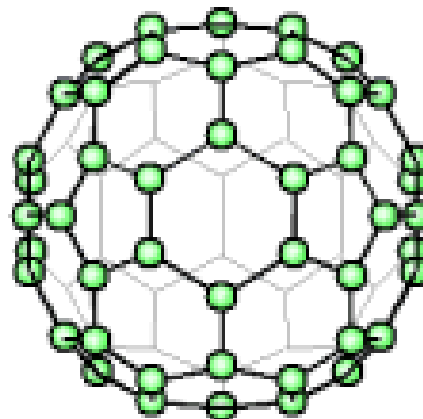
Considerazione chimico-strutturali, calcoli teorici e verifiche sperimentali portano presto alla comprensione della geometria del C_{60}



e a quella del C_{70}



(a) C_{60}



(b) C_{70}

I Fullereni

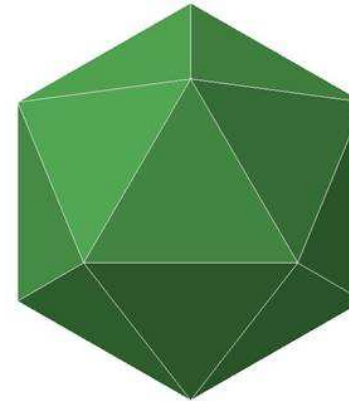
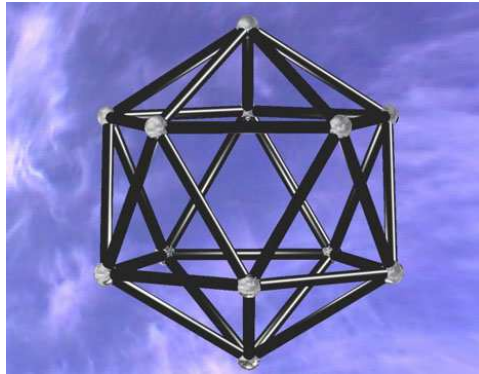
Poco tempo dopo la scoperta del fullerene vengono messi a punto metodi pratici meno sofisticati che ne consentono la preparazione su più ampia scala. Scariche elettriche all'arco voltaico tra due elettrodi di grafite si ottengono materiali in polvere che lo contengono.



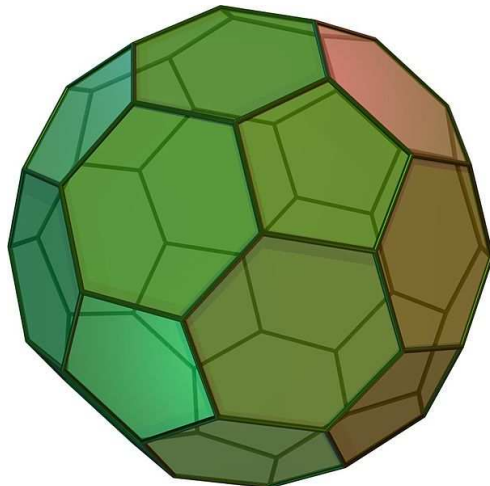
Per una volta la chimica moderna ha preparato una sostanza con cui verosimilmente eravamo a contatto da molto tempo.....

Geometria del C_{60}

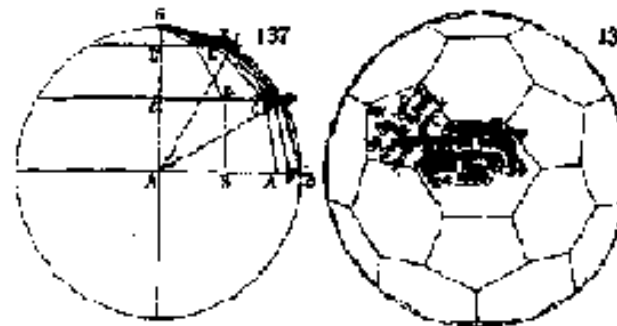
La molecola del C_{60} è altamente simmetrica. La si può ricondurre ad un icosaedro troncato. L'icosaedro è il 5° solido platonico e possiede 20 facce a triangolo equilatero (con 30 spigoli e 12 vertici)



Troncandone i vertici si ottiene l'icosaedro troncato: 12 facce pentagonali regolari, 20 facce esagonali, 90 spigoli e 60 vertici.

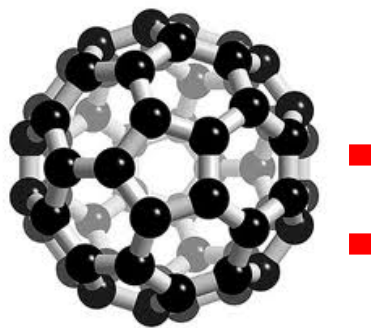
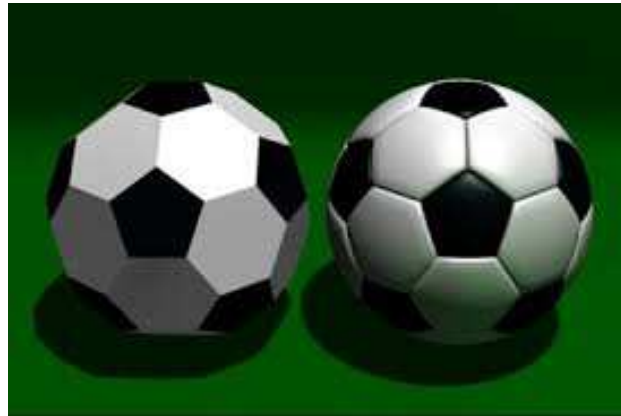


PIERO DELLA FRANCESCA:
ATTI DE' LINGHI - Mem. di Sc. Mat. Acc. - Serie V. Vol. XIV.



Geometria del C_{60}

Il C_{60} ha un diametro di circa 0.7 nanometri, cioè 10 volte più grande di un atomo. Ed ha la stessa geometria del pallone da calcio World Cup 2006



=

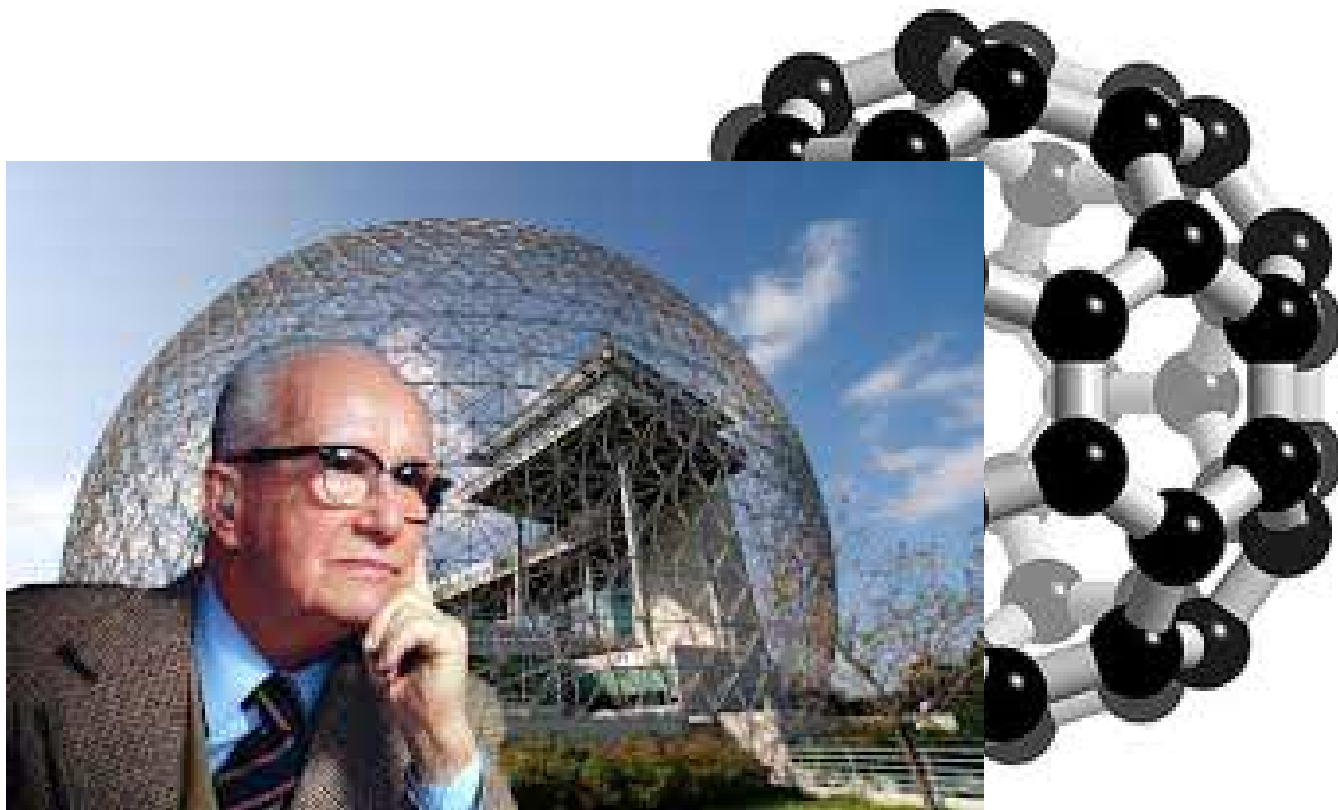


=



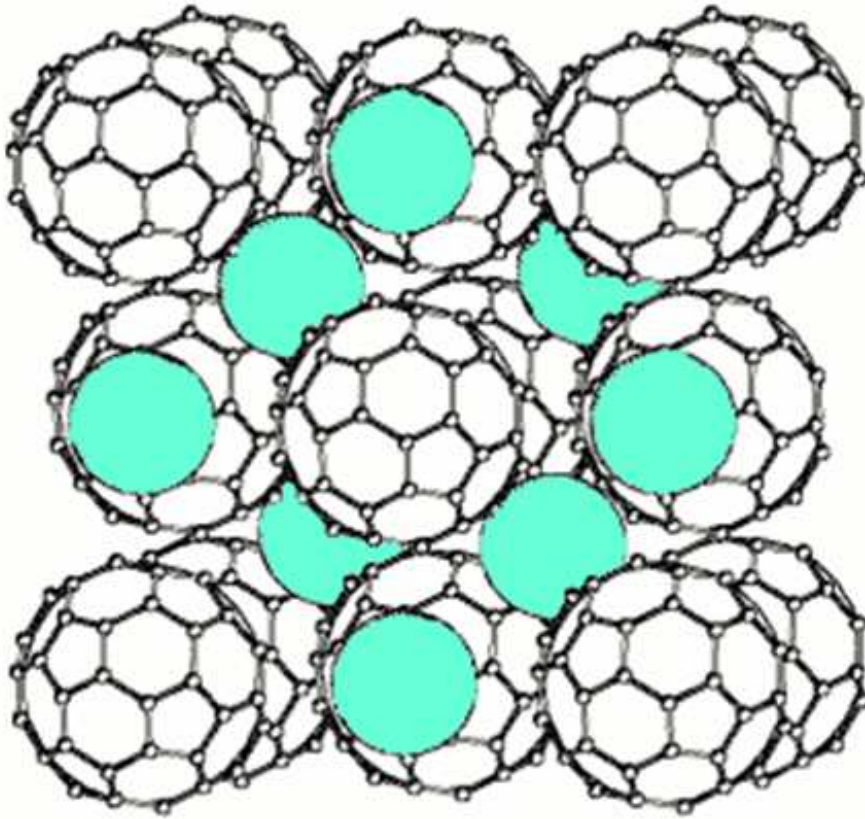
La dimensione di un C_{60} sta a quella di un pallone di calcio come questa sta alla Terra

C_{60} il Buckminsterfullerene



Il nome della molecola deriva da quello di un famoso architetto che progetta cupole geodetiche di struttura simile: R. Buckminster Fuller. Si usa abbreviarlo a **Fullerene**

C_{60} : combinazioni chimiche

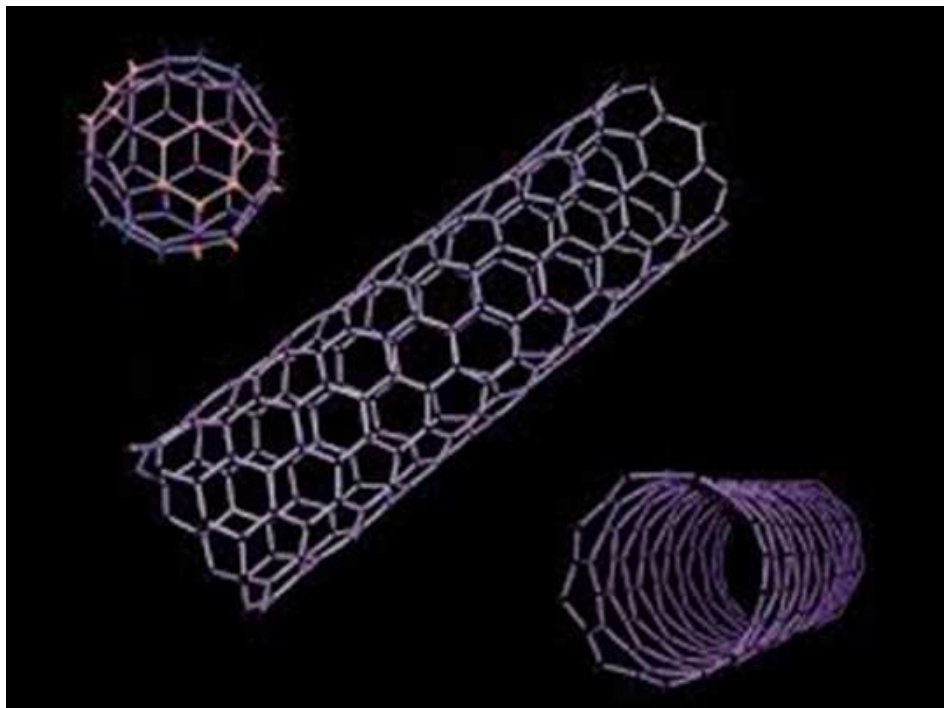
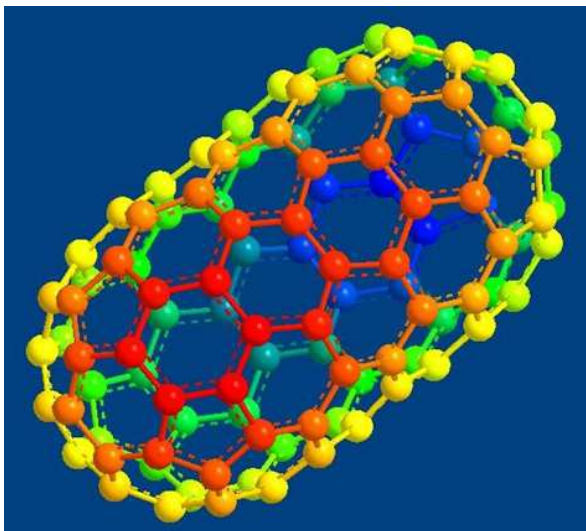


Struttura del K_3C_{60}

Dopo la preparazione del fullerene si scatena la ricerca sulla sua reattività.

Il sistema A_3C_{60} dove A può essere sodio, potassio etc. si prepara facilmente e si rivela, a bassa temperatura (33K, -240°C) un solido superconduttore (cioè un conduttore a resistenza zero).

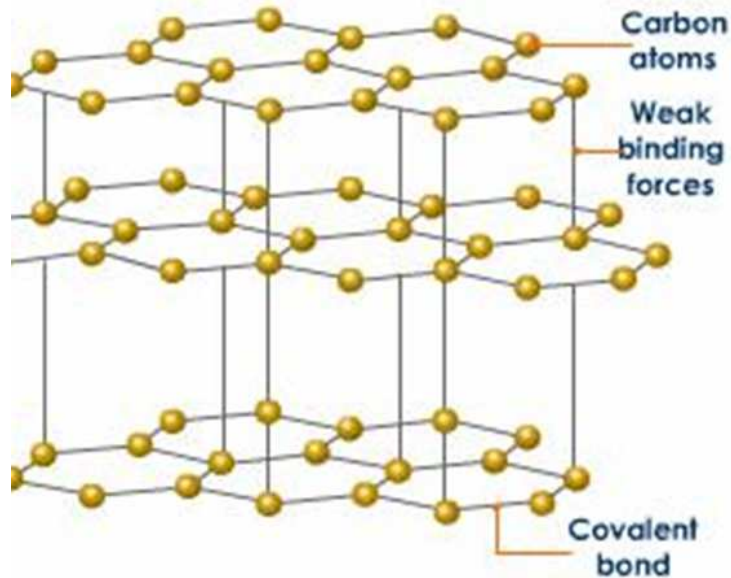
Oltre il C₆₀ : i nanotubi di carbonio



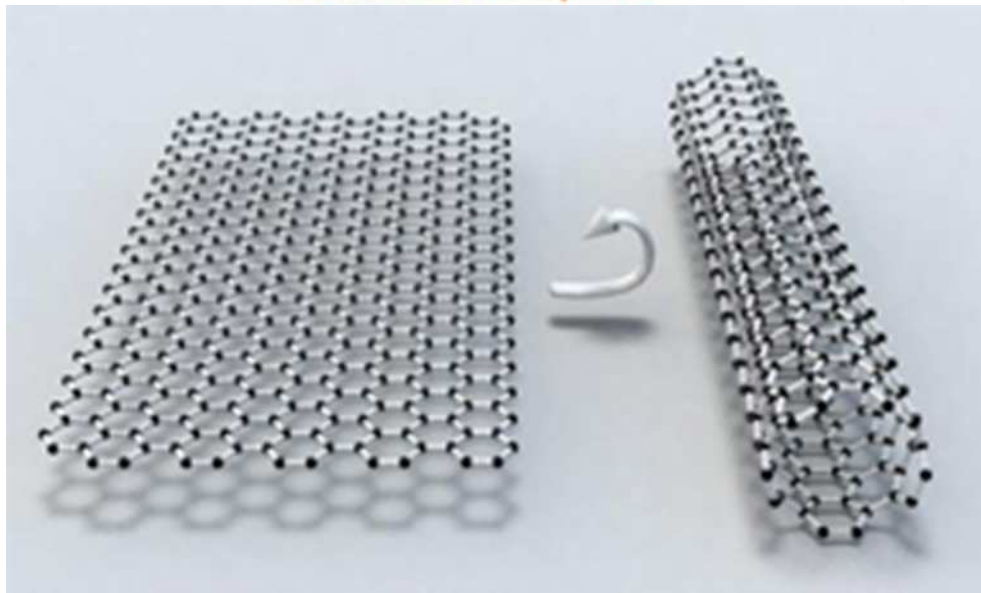
Dalla scoperta del fullerene si moltiplicarono le scoperte di nuove molecole a base C, con varie geometrie. In particolare l'analisi di forme sempre più allungate portò alla identificazione di veri e propri sistemi cilindrici a base di C: i nanotubi di carbonio.

Furono identificati per la prima volta da S. Iijima della NEC (Giappone) studiando le condizioni di preparazione dei fullereni.

Nanotubi di carbonio: nanomateriali a base C



Structure of Graphite



Sono idealmente lo sviluppo di un fullerene ma anche l'avvolgimento di un foglio di grafite: nella geometria delle pareti ci sono solo esagoni.

Sono l'esempio di un nanomateriale unidimensionale

Il rapporto tra lunghezza e diametro può raggiungere valori molto alti.

Nanotubi a parete singola o multipla.

La dimensione del diametro di un nanotubo può variare pur mantenendosi nel campo nanometrico. Le lunghezze dipendono dal metodo preparativo.

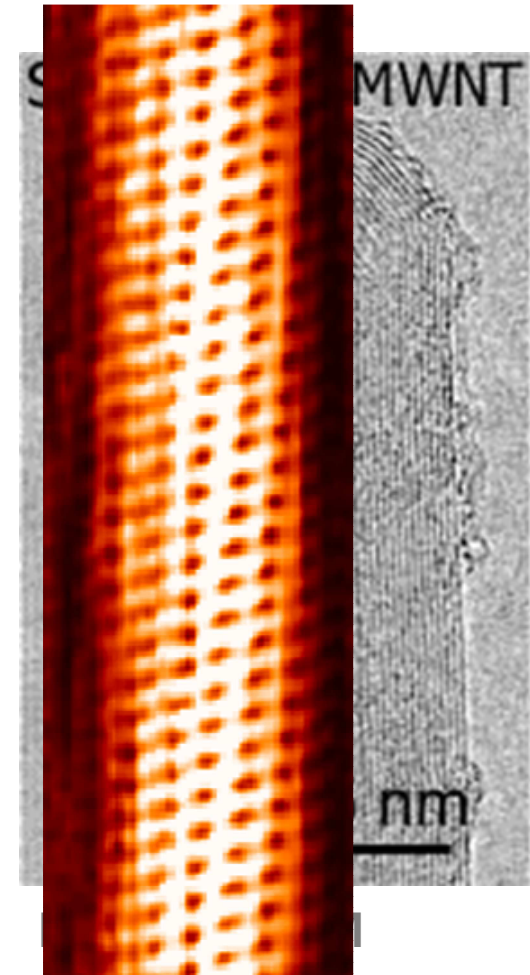
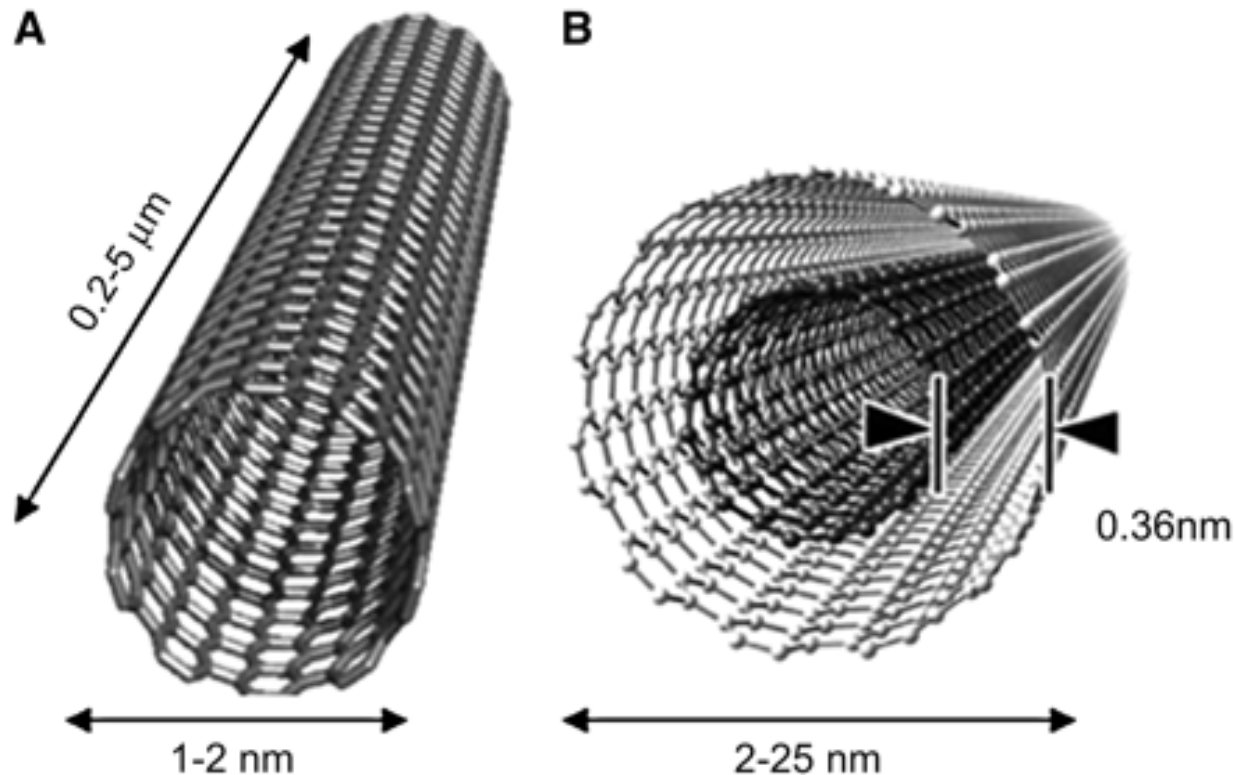


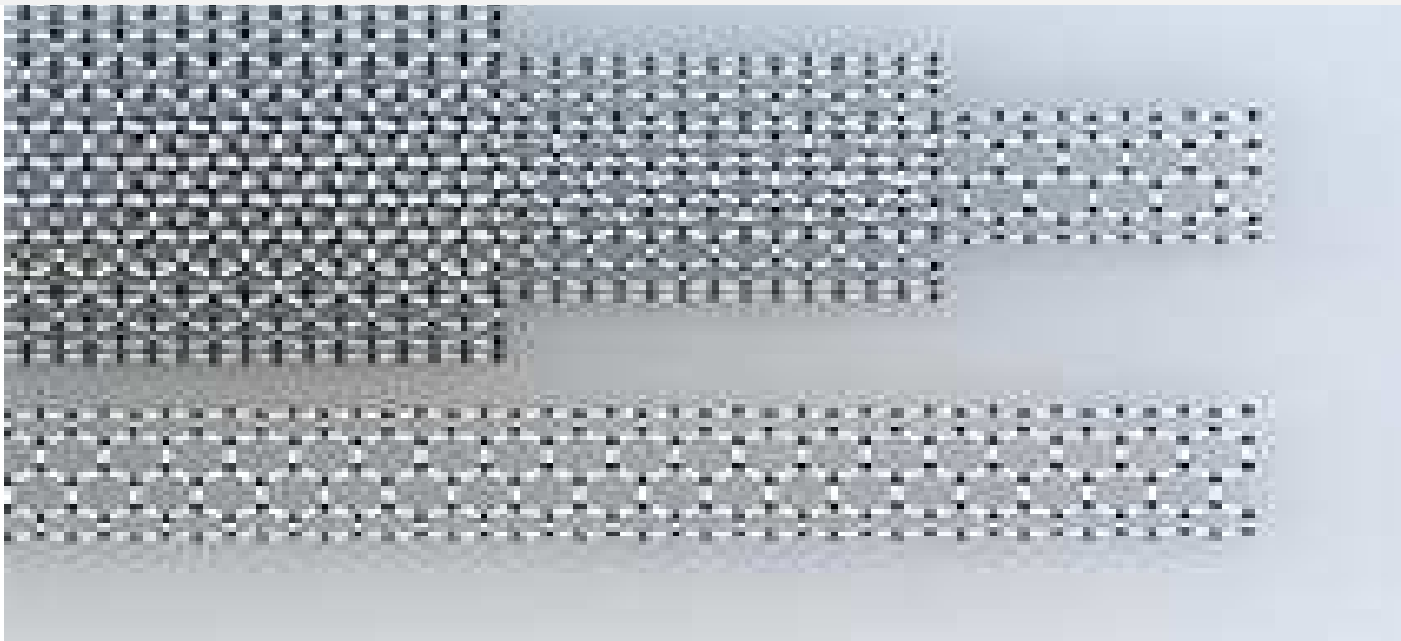
Immagine
STM

Nanotubi : proprietà e applicazioni .

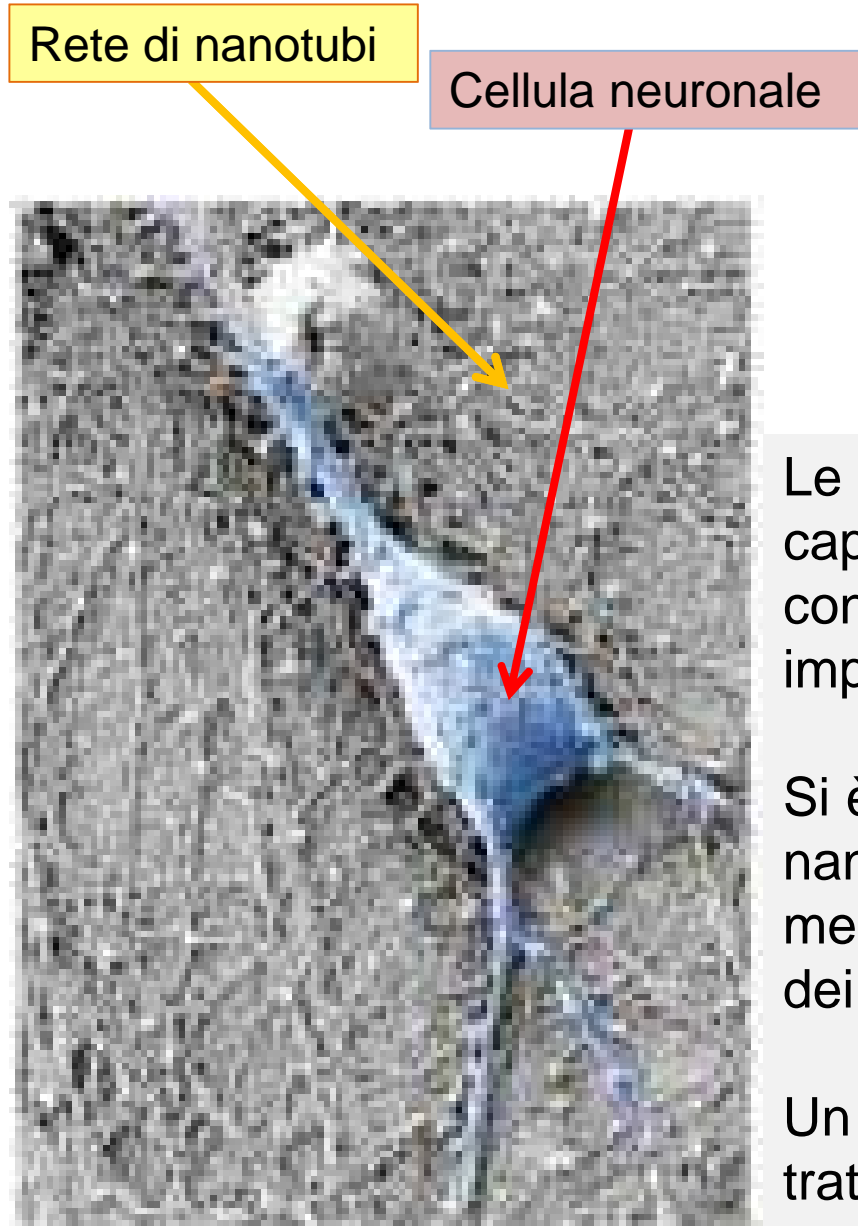
Ottimi conduttori di **corrente elettrica** (1000 volte il rame)
Dissipano poca energia come calore durante la conduzione.
Alcune loro forme geometriche possono avere proprietà di semiconduttori.

Hanno **resistenza meccanica** 50 – 100 volte superiore all'acciaio (e densità 1/6)

L'utilizzo di connessioni elettriche a livello nanometrico (nanocavi o cavi quantici) potrebbe ulteriormente rivoluzionare la microelettronica consentendo la transizione ad una vera e propria **nanoelettronica**.



Nanotubi : applicazioni in nanomedicina .



Maurizio Prato, Laura Ballerini Trieste

Le proprietà di conduzione elettrica e la capacità di stabilire un legame funzionale con cellule neuronali aprono prospettive importantissime

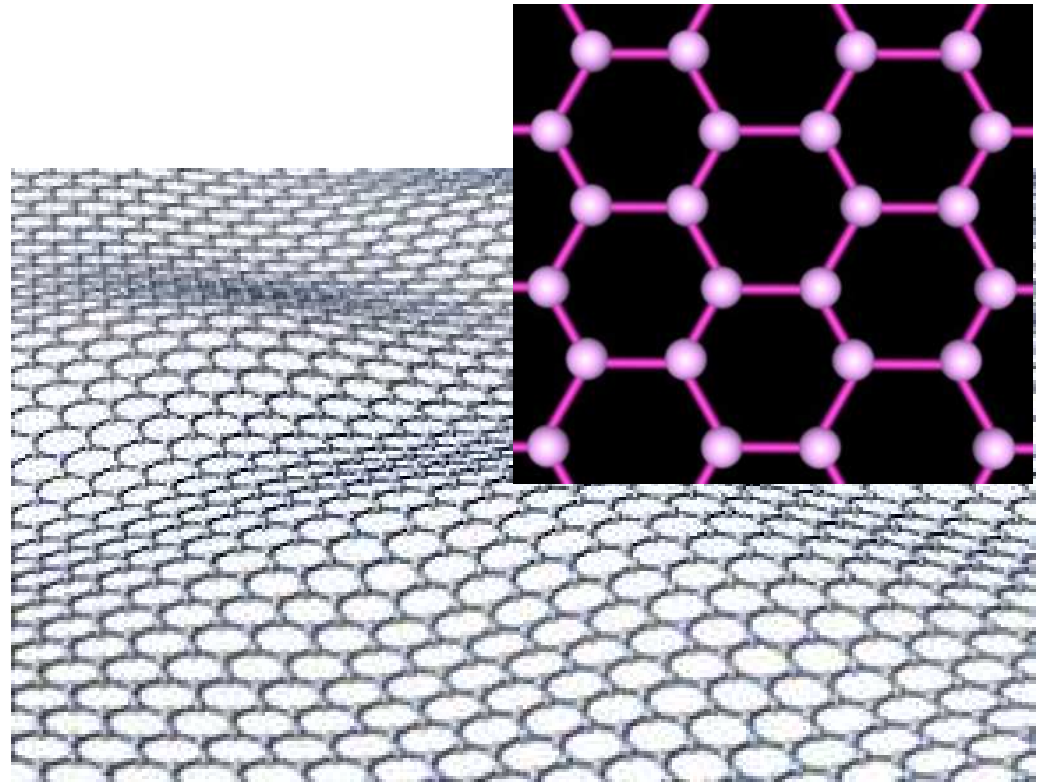
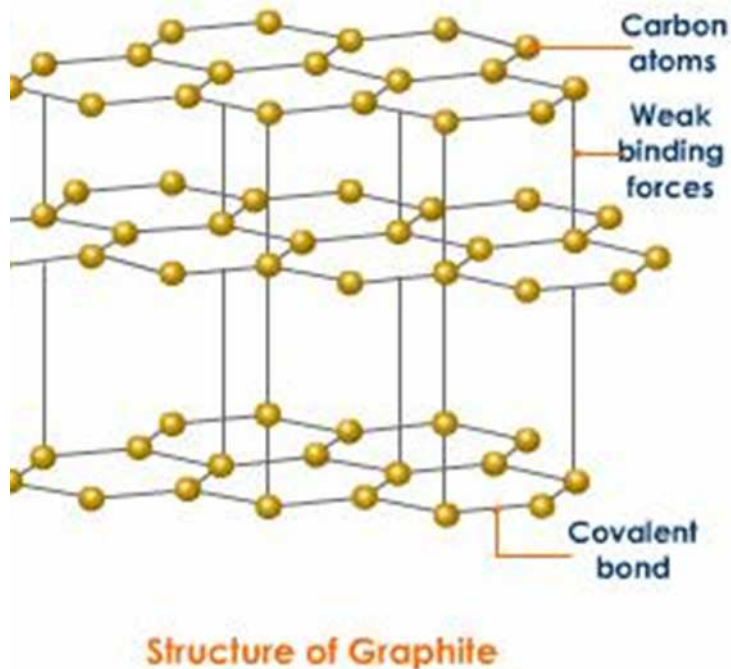
Si è recentemente dimostrato, in Italia, che i nanotubi possono formare una superstruttura meccanica ed elettrica che innalza le funzioni dei singoli neuroni

Un giorno potrebbero aprirsi prospettive nel trattamento delle paraplegie

L'ultimo arrivato nella famiglia del carbonio.

Il **grafene** è costituito da un **singolo foglio** di grafite.

E quindi un **nanomateriale bidimensionale** a base di C.



Il grafene è il materiale più sottile (**1 solo atomo di spessore**) concepibile.

Il grafene.

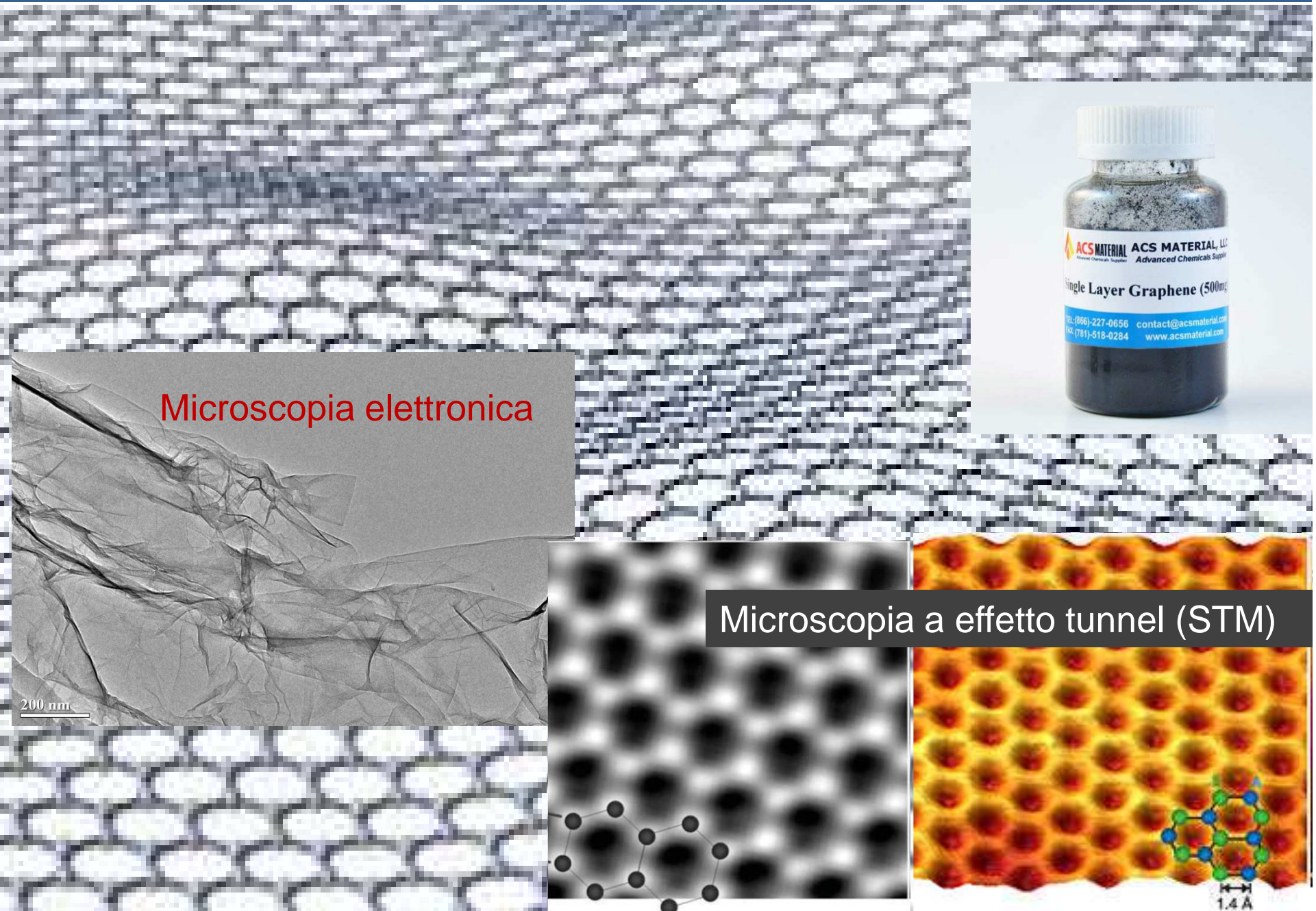
Il grafene è stato per lungo tempo oggetto di studi teorici che ne predicevano importantissime proprietà fisiche (elettroniche e meccaniche). Tuttavia si riteneva che mai lo si sarebbe potuto preparare.

Il grafene è stato solo recentemente (2004) preparato mediante esfoliazione da un cristallo di grafite.



Andre Geim, Konstantin Novoselov –Università di Manchester)
(Premio Nobel per la Fisica nel 2010)

Il grafene.



Il grafene: proprietà.

Spessore: atomico

Sviluppo bidimensionale: (1grammo copre un campo da calcio)

Resistenza meccanica: (vedi immagine)

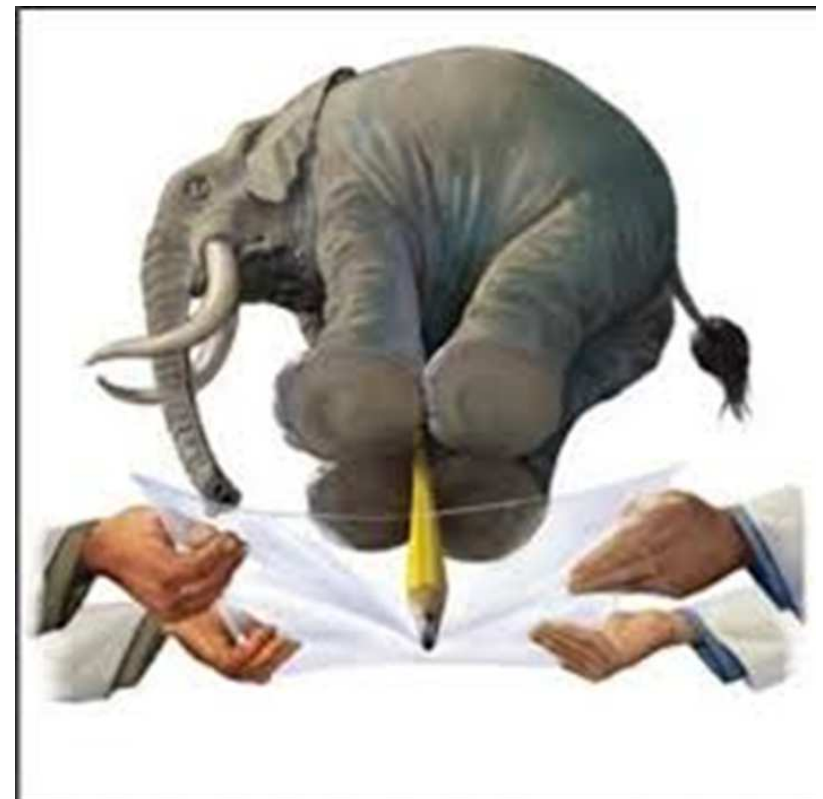
Flessibilità:

Conducibilità elettrica: (1000 volte quella del rame)

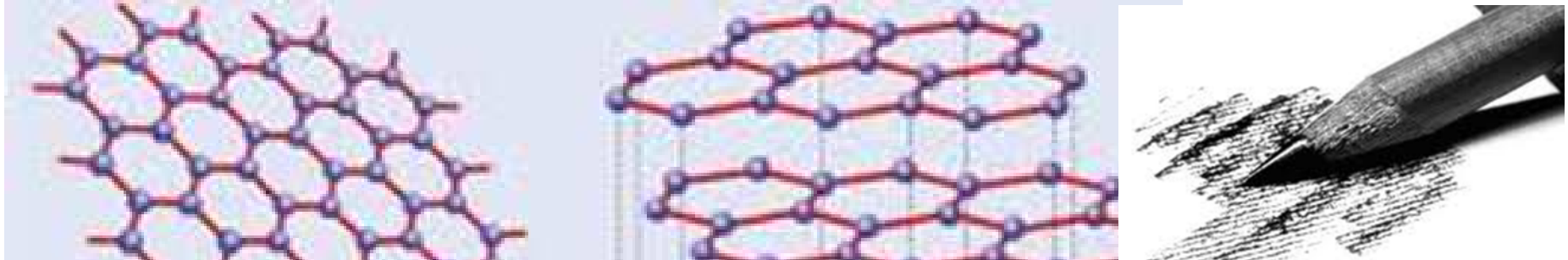
Conducibilità termica: eccezionale

Tutto ciò fa del grafene un materiale su cui si stanno concentrando enormi risorse per ricerca (anche in UE) e per investimenti.

Potrebbe essere, come fu il silicio per il XX , il materiale del XXI secolo



Sommario



Grazie per l'attenzione

