

SINTESI CHIMICA DI NANOSTRUTTURE

Gianfranco Carotenuto



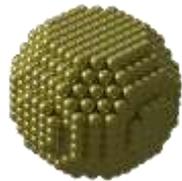
Consiglio Nazionale delle Ricerche

IL REGIME MESOSCOPICO DEI SOLIDI



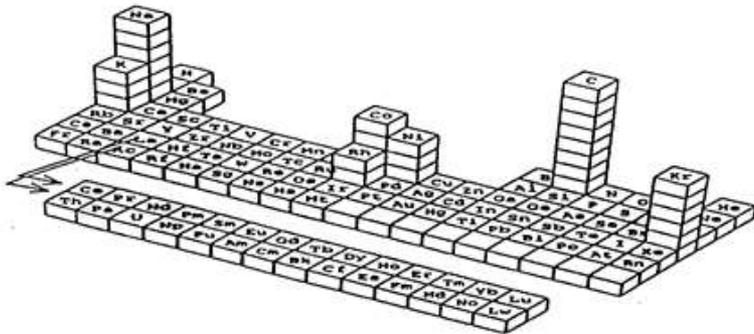
Esiste un regime dimensionale di transizione in cui i solidi hanno smesso di avere le caratteristiche delle fasi solide massive, ma non hanno ancora assunto quelle proprie dei atomi singoli.

“Small is different”

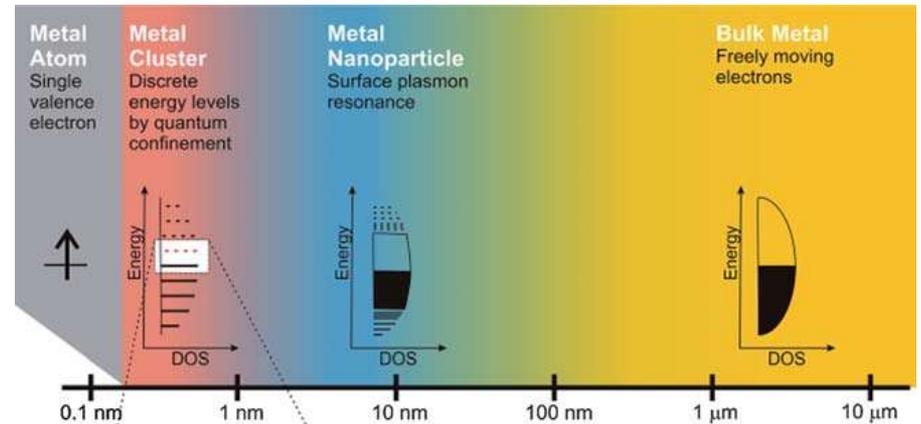


Cambio delle proprietà di bulk

Prevalenza delle proprietà di superficie



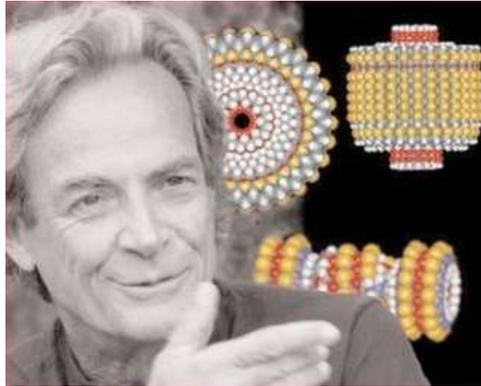
Le proprietà dipendono dal numero di atomi nella nanoparticella (nuclearità).



Oro fluorescente

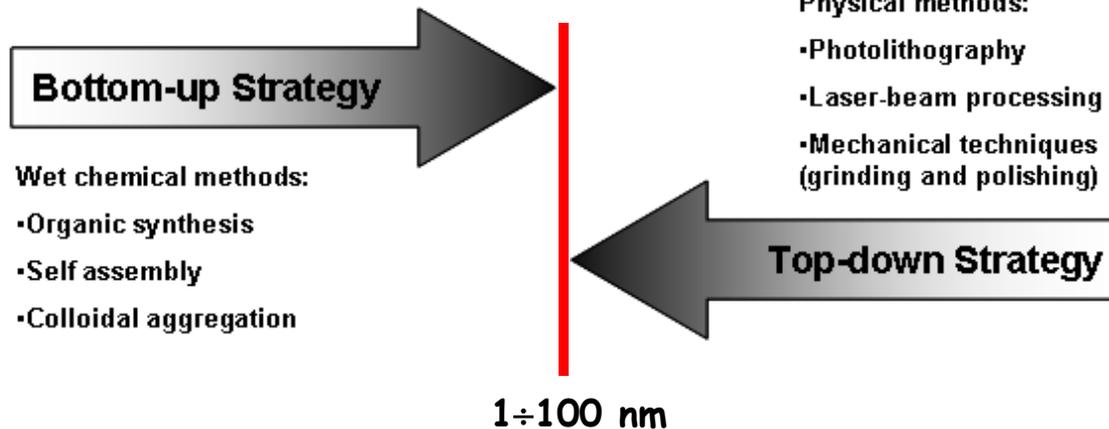
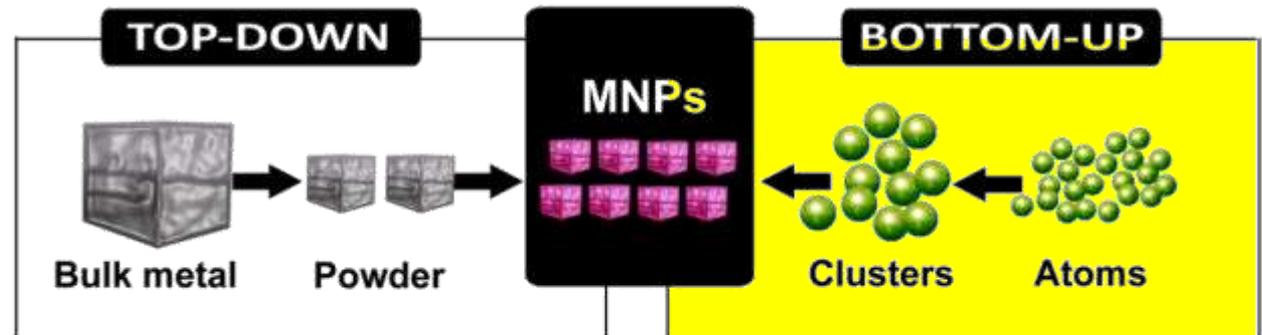
Andando dal massivo all'atomico cambia la struttura elettronica della fase solida.

COME SI RAGGIUNGE QUESTO REGIME DIMENSIONALE?

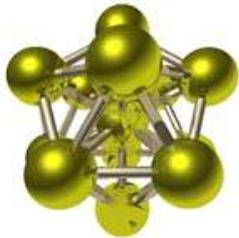


L'esistenza del regime mesoscopico era stato previsto dal fisico teorico Richard Feynman nella sua lecture dal titolo: "**There's a plenty of room at the bottom**".

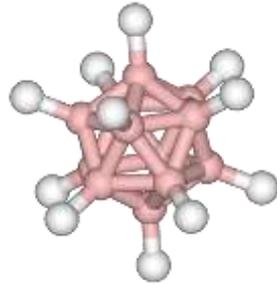
Un'alternativa alla tecnica della comminuzione (*top-down*) per l'ottenimento delle nanoparticelle è rappresentato dalla tecnica *bottom-up*, consistente nell'assemblare atomi e molecole fino a costituire le nanoparticelle.



STRUTTURA DELLE NANOPARTICELLE

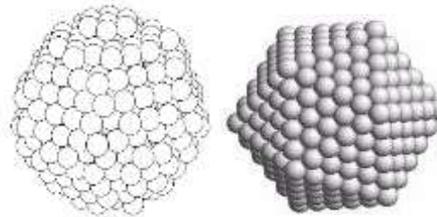


Cluster atomico

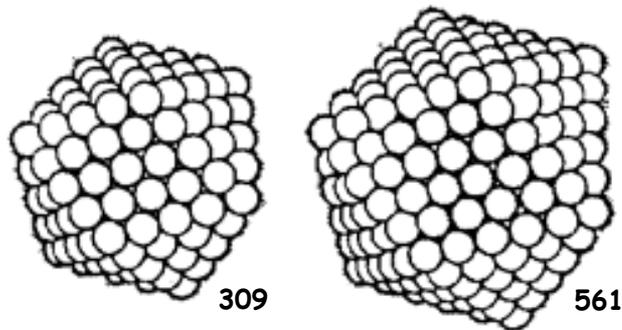
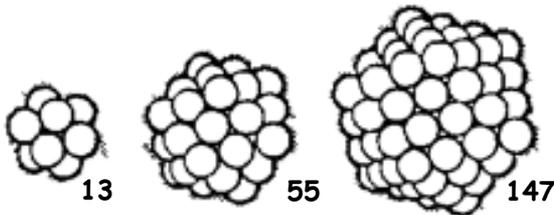


Cluster molecolare

- Le nanoparticelle consistono in piccoli aggregati di atomi, molecole o ioni.



- Le nanoparticelle possono essere amorfe o cristalline, monometalliche, polimetalliche (in lega), core-shell, ecc.



Cluster atomici

- Le nanoparticelle di piccola nuclearità ($N < 30$) sono dette clusters o quantum-dots.

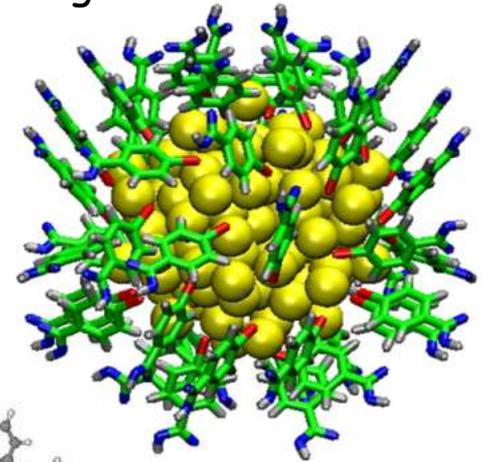
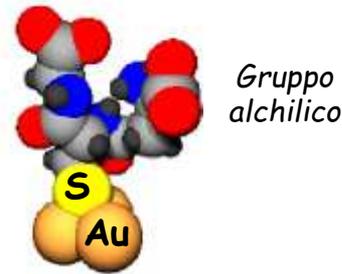
Full-Shell "Magic Number" Clusters					
Number of shells	1	2	3	4	5
Number of atoms in cluster	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Percentage surface atoms	92%	76%	63%	52%	45%

STABILIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE

Le nanostrutture più studiate sono quelle in metallo nobile in quanto più stabili, però anche queste sono lievemente reattive e richiedono di essere passivate con uno strato di molecole organiche o di essere inglobate in matrici polimeriche amorphe o vetri inorganici.

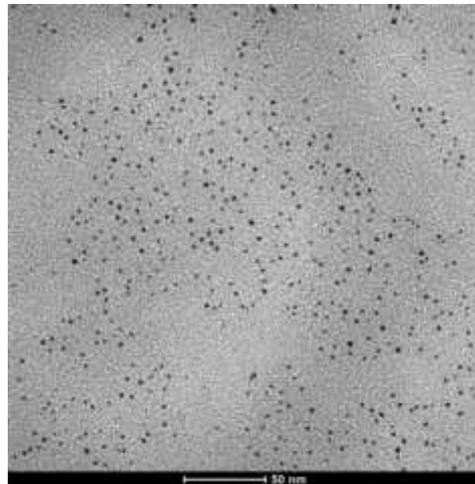
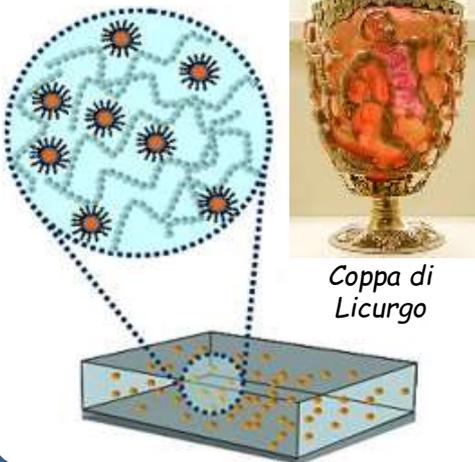
Precious Metals

VIII B			VIII B		IB	IIB
25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	
43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	
75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	

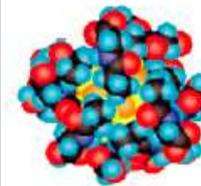
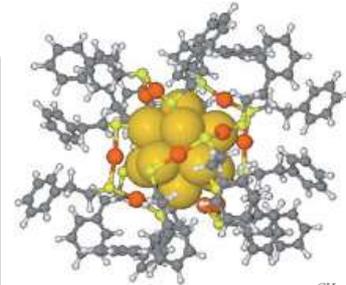


Legame chimico interfacciale

Inglobamento in matrici

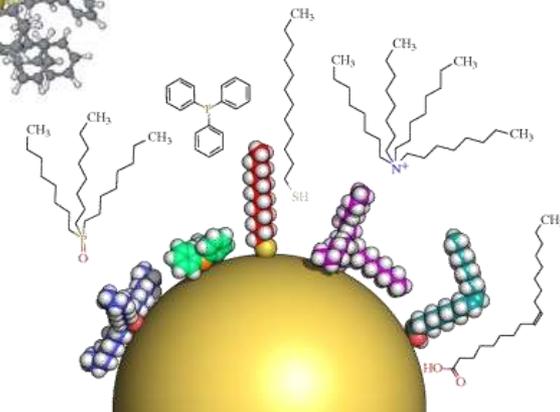


$Au_n(SC_{12}H_{25})_m/PS$



$Au_{55}(SR)_x$

Composti di cluster



GENERAZIONE DI ATOMI E MOLECOLE (MONOMERO)

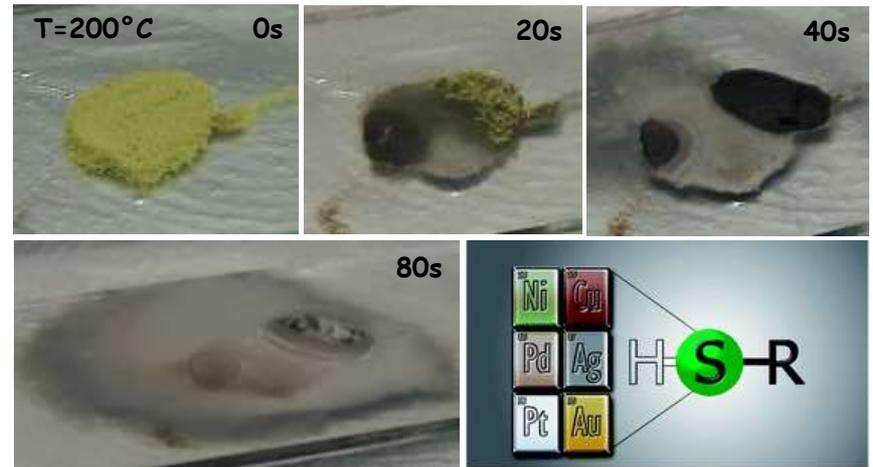
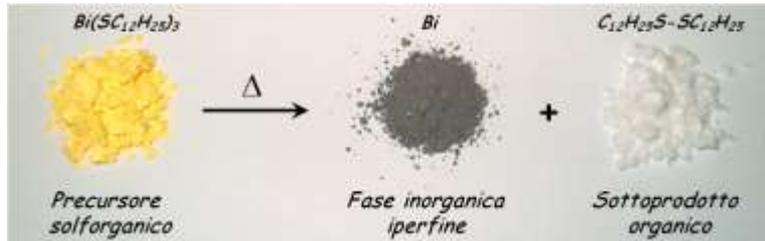
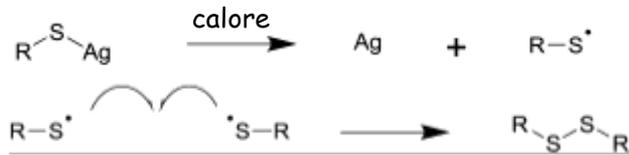
- **Omolisi di legami organo-metallici**

Alcuni composti metallo-organici sono sufficientemente labili da poter essere decomposti fornendo loro energia.

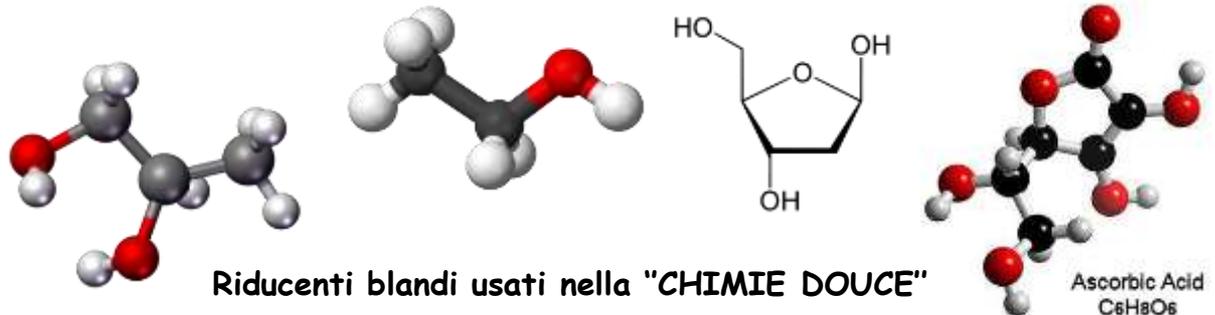


Metallocarbonili

Composti solfo-organici



- **Riduzione chimica**

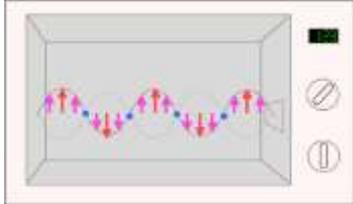


Riducenti blandi usati nella "CHIMIE DOUCE"

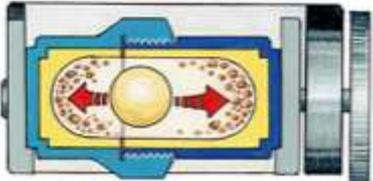
TRATTAMENTI DI DECOMPOSIZIONE DEL PRECURSORE

$A-B \longrightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$
 Radicali liberi

Termolisi



Microonde

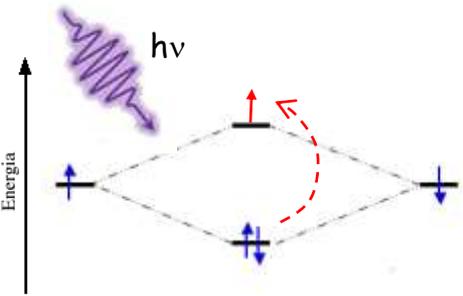
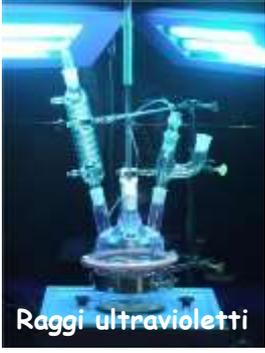


Meccanochimica

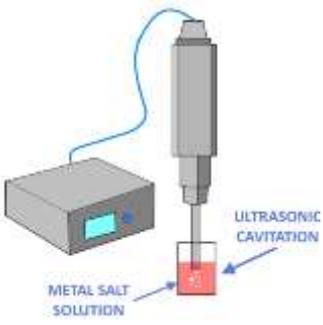
Energia meccanica

Fotolisi

Energia $h\nu$

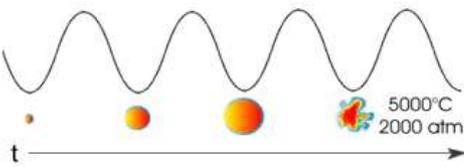



Raggi ultravioletti



METAL SALT SOLUTION

ULTRASONIC CAVITATION



5000°C
2000 atm



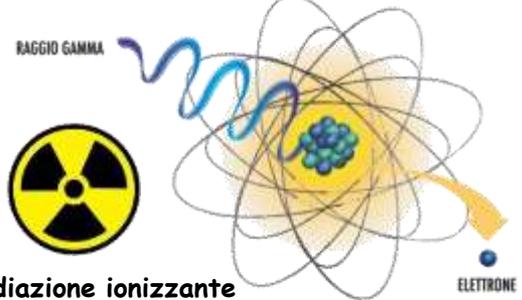
Ultrasuoni

Decomposizione sonoacustica

- Interface: intermediate temperatures and pressure
- Cavity: extreme conditions
- Media: intense shear forces

Radiolisi

RAGGIO GAMMA



ELETRONE

Radiazione ionizzante

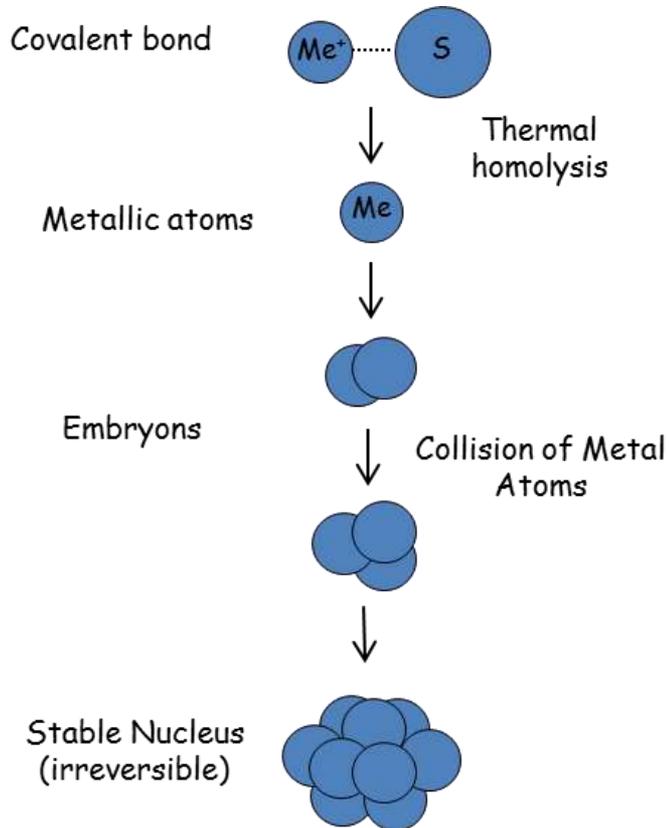
$$\text{Radiation} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + e^{-}$$

$$e^{-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^{\bullet-}$$

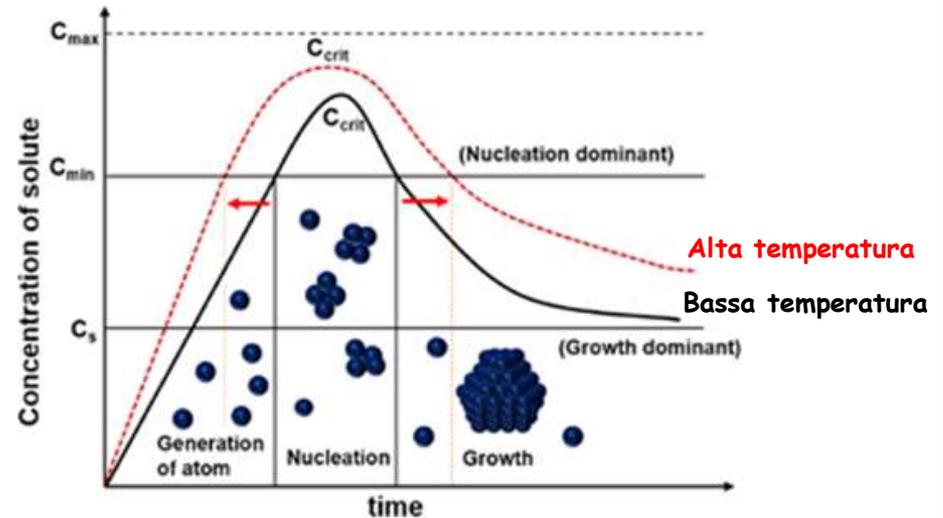
$$\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} \longrightarrow \text{H}^{\bullet+} + \text{OH}^{\bullet}$$

$$\text{H}_2\text{O}^{\bullet-} \longrightarrow \text{H}^{\bullet-} + \text{OH}^{\bullet}$$

FORMAZIONE DELLE NANOPARTICELLE

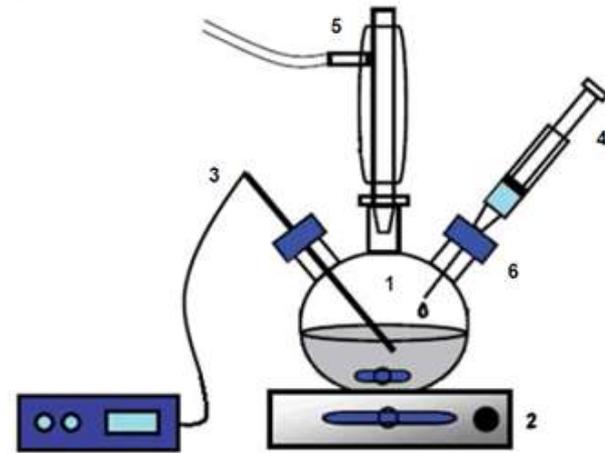
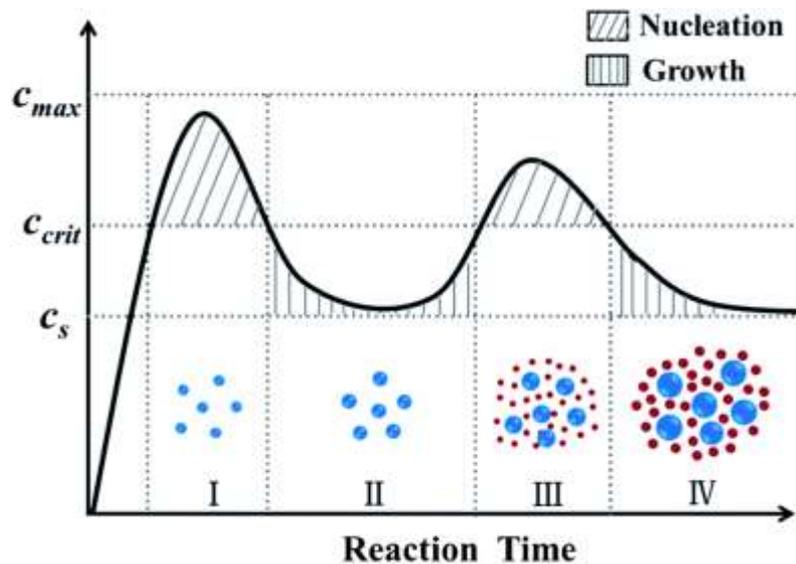


Il diagramma di LaMer



Per ottenere particelle estremamente piccole (nanoparticelle) occorre che la nucleazione prevalga sulla crescita e siccome la velocità di formazione del monomero aumenta con la temperatura, occorre operare ad elevata temperatura con piccole quantità di metallo (per evitare la crescita).

COME OTTENERE UNA SINGOLA NUCLEAZIONE

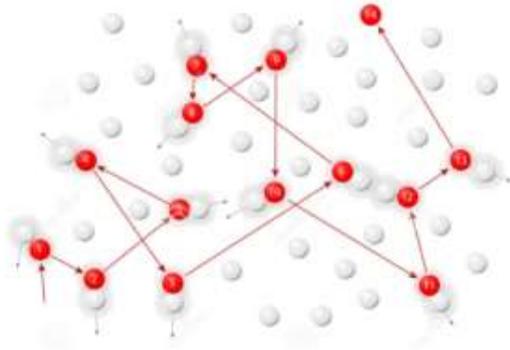


Experimental equipment used for NP synthesis:
(1) bottom flask boring, (2) magnetic stirrer, (3) thermocouple, (4) syringe for addition of reagents, (5) vacuum line/argon, (6) stoppers for sealing.

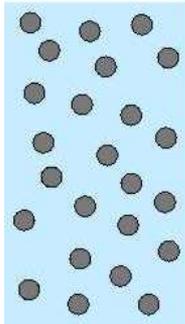
Per ottenere un campione monodisperso (singola famiglia di particelle) si uniscono velocemente i reattivi (es. sale e riducente). Praticamente, si "inietta", sotto energica agitazione, una soluzione concentrata di uno dei due reattivi (**sale**) nell'altra soluzione (**riducente**), opportunamente termostata.

PROBLEMA DELL'AGGREGAZIONE DELLE NANOSTRUTTURE

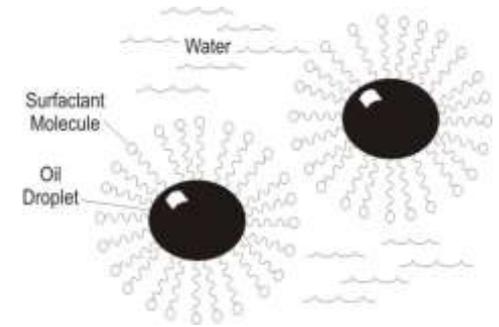
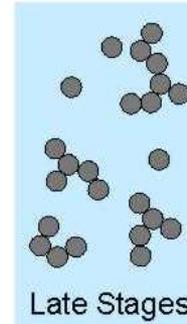
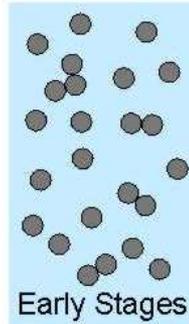
Moti browniani



Sospensione stabile



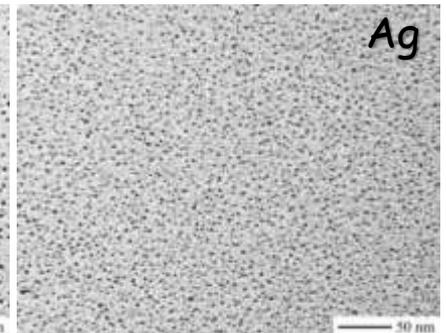
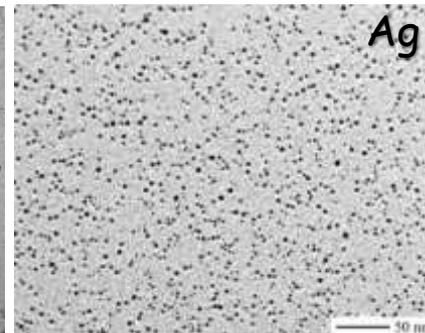
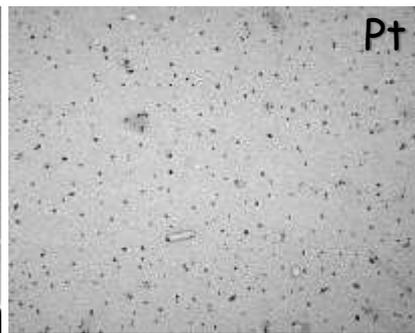
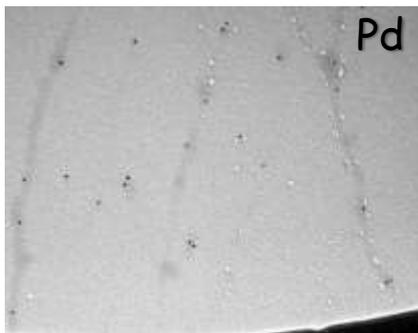
Sospensione instabile



Nanoparticelle stabilizzate

Precipitazione in fuso polimerico

Quando le nanoparticelle vengono prodotte in un fuso polimerico l'elevata viscosità del mezzo riduce l'ampiezza dei moti browniani e quindi si previene il fenomeno dell'aggregazione.

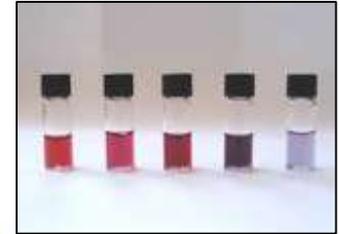
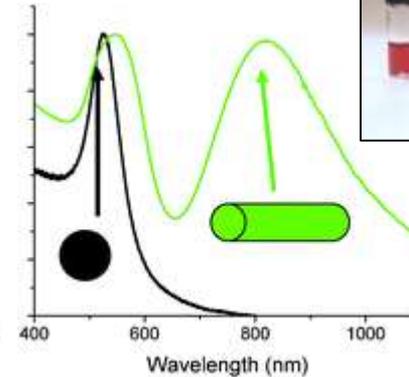
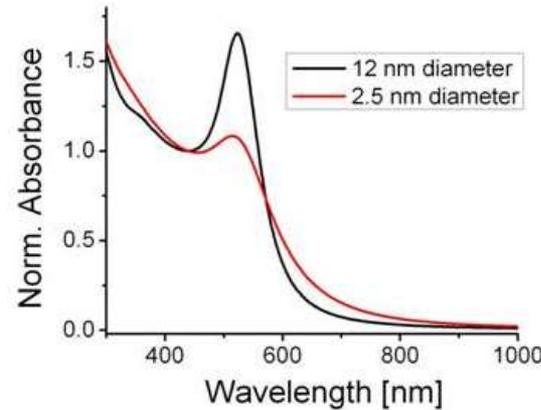
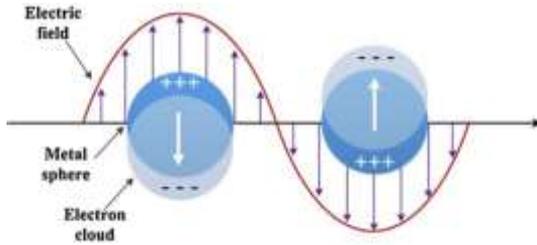


Concentrazione

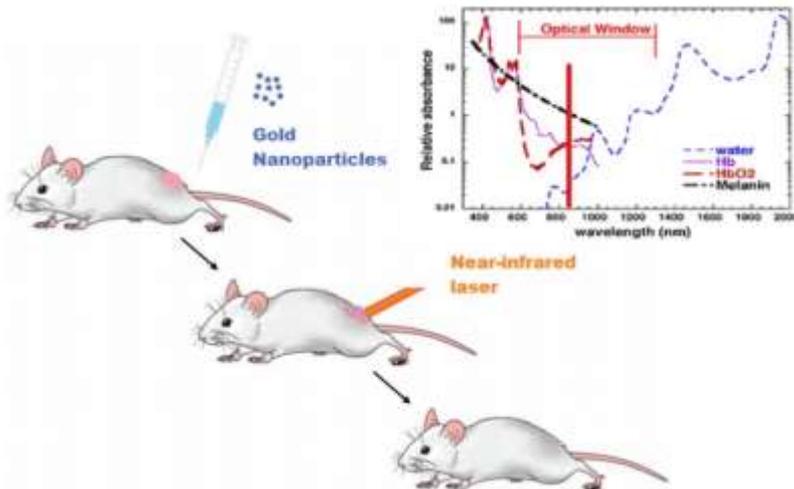


UN ESEMPIO DI APPLICAZIONE DELLE PROPRIETA' DELLA NANOPARTICELLE

Risonanza di plasma



Ipertermia ottica



Le cellule tumorali sono più sensibili al calore delle cellule sane, pertanto un riscaldamento locale può ucciderle selettivamente. Il calore viene prodotto irradiando con un laser infrarosso il tessuto dove sono state iniettate le nanoparticelle.