

Esame di Stato 2008

Approfondimento personale per il colloquio d'esame

Davide Terzi

classe 5M

anno scolastico 2007/2008

Liceo Scientifico F. Lussana, Bergamo

5 Luglio 2008

INDICE GENERALE

Introduzione (pg.5)

Il mondo Nanoscopico (pg.7)

Considerazioni Generali (pg.8)

Un po' di storia (pg.11)

Gli strumenti del mestiere: SEM (pg.13)

Gli strumenti del mestiere: STM e AFM (pg.16)

Applicazioni: Nanocatalizzatori ad alta selettività (pg.20)

Bibliografia (pg.22)



Le Nanoscienze

“There’s plenty of room at the bottom!”

" ... a biological system can be exceedingly small. Many of the cells are

very tiny, but they

are active; they

manufacture

substances; they walk

around; they wiggle;

and they do all kind

of marvelous things

all on a very small

scale. Also, **they**

store information.

Consider the

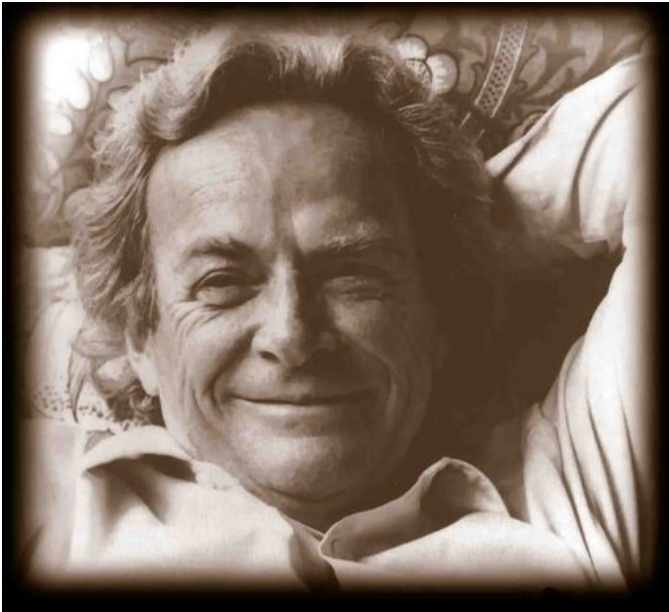
possibility that we

too can make a thing

very small which does what we want; that we

can manufacture an object that maneuver at

that level!"



Richard P. Feynman

Introduzione

Qualche mese fa lessi un articolo sul giornale *L'Espresso* che spiegava i notevoli progressi fatti in questi ultimi anni per riprodurre, in sistemi artificiali, il caratteristico adattamento ambientale e apprendimento empirico dell'intelligenza umana. Il punto che mi interessa maggiormente è però la scoperta del ruolo fondamentale degli effetti quantistici nel rendere possibile il calcolo (sia numerico che logico) su scala nanoscopica. Infatti, come spiegherò nella seconda sezione di questo lavoro, gli effetti quantistici sembrano essere l'unica salvezza di un sistema avente velleità di calcolo a temperatura ambiente (come il nostro cervello del resto). L'utilità derivante dallo sviluppo di queste conoscenze spazia dalla tecnologia, la costruzione di computer di nuova concezione adatti a nuovi scopi, alla biologia, addentrandosi nella struttura fisiologica dei neuroni e sulla tipologia delle loro connessioni. Questo è un argomento molto complicato che non sono in grado di trattare, invade però un campo vasto e in ascesa della scienza contemporanea, che mi affascina molto e di cui invece vorrei trattare.

La fondamentale importanza dell'ordine di grandezza, in questo problema in particolare, mi fece ricordare un'esperienza di stage presso l'Università Statale di Milano sulle nanotecnologie nell'ambito del programma Nanotech Summer Week '07 della Regione Lombardia. Questo lavoro è essenzialmente una rielaborazione degli appunti presi in quei giorni. Anche il fronte dei materiali nanostrutturati è stato aperto di recente (quasi mezzo secolo) e è in rapido sviluppo grazie anche ai nuovi microscopi (o forse dovremmo chiamarli *nanoscopi*) che ci permettono di *vedere gli atomi* e che sono un vero fiore all'occhiello della scienza, per come usano teorie apparentemente astratte formulate nel corso del novecento per fornire immagini formidabili.

Nella bellissima ma poco conosciuta raccolta di novelle *Storie Naturali* Primo Levi narra di una delle tante meraviglie tecnologiche immesse sul mercato da una fantomatica azienda americana. Il Mimete, questo il nome della macchina, duplica documenti, ma non come una comune fotocopiatrice. Il Mimete ricrea in tutto e per tutto il documento, le fibre e le imperfezioni della carta, le lacerazioni, le macchie

“in un processo di duplicazione in cui nella esatta posizione di ogni singolo atomo del modello viene fissato un atomo estratto dalla miscela di alimentazione: carbonio dove era carbonio, azoto dove era azoto, e così via (...). Si trattava veramente di una tecnica rivoluzionaria: la sintesi organica a bassa temperatura, l'ordine dal disordine in silenzio, rapidamente e a buon mercato: il sogno di quattro generazioni di chimici.”

“Ordine a buon mercato” in *Storie Naturali*, Einaudi, 1966

Per ora c'è, di certo, che anche sull'onda di un gigantesco programma di ricerca lanciato negli USA dall'Amministrazione Clinton all'inizio del 2000 tutti i paesi industrializzati, incluso il nostro, si stanno attrezzando per affrontare la sfida nanotecnologica. In tempi relativamente brevi e in alcuni settori specifici l'avvento delle nanotecnologie porterà a risultati tangibili ed economicamente vantaggiosi. Comunque per avere vere e proprie macchine molecolari o nanorobot dovremmo aspettare ancora un decennio.

Il problema che ci si pone più insistentemente quando si tratta di nanoscienze è l'ordine di grandezza limite sopra il quale possiamo tranquillamente utilizzare la fisica classica per capire, produrre e riprodurre i fenomeni naturali, e sotto il quale ci si manifesta l'intrinseca casualità portata dagli effetti quantistici che producono effetti pressoché inspiegabili.

Il questo lavoro intendo proprio descrivere come gli scienziati si stanno avvicinando al problema, progettando strumenti sempre più piccoli da un lato, e costruendo atomo per atomo dall'altro, cercando di capire come si interfaccino il mondo macroscopico e il relativo substrato nanoscopico che noi stiamo scoprendo solo recentemente.

Il linguaggio che ho deciso di adottare per la stesura di questo testo è quello semplice e discorsivo, visto che se dovessi addentrarmi nelle diatribe matematiche e formali delle questioni qui esposte mi troverei quasi subito senza mezzi né capacità per sostenere un'esposizione coerente, corretta e attendibile.

Il mio intento non è inanellare una serie di dimostrazioni di fisica o matematica, ma mostrare lo stato attuale di un ristretto campo della ricerca fisica e delle sue maggiori applicazioni tecnologiche sfatando il mito della difficoltà della fisica contemporanea: sicuramente la matematica connessa spaventa tutti, anche noti premi Nobel, ma la sostanza sul funzionamento della natura può essere spiegata a tutti con un po' di esperienza e tanta pazienza.

Certo, se si possiede la retorica e la fantasia di Feynman¹ si è avvantaggiati!

¹ La figura di Richard Feynman sarà ricorrente nel corso di questo lavoro per almeno due motivi: il primo è perché egli ha avuto un ruolo di tutto rispetto anche nelle prime fasi dello sviluppo delle nanoscienze oltre che in svariati altri ambiti della fisica, teorica e non; il secondo è che la sua personalità era alquanto eccentrica e affascinante, sapeva cogliere gli aspetti essenziali di un problema e spiegarli in modo semplicissimo con degli esempi. Ritenendo questo il modo migliore di fare fisica, non posso che elevare la figura di Feynman a guida per il mio lavoro.

1. Il Mondo Nanoscopico

"Ciò di cui voglio parlare è il problema di manipolare e controllare le cose su una piccola scala. Appena accenno a questo, la gente mi parla della miniaturizzazione e di quanti progressi si siano fatti oggi. Mi parlano di motori elettrici grandi quanto l'unghia del vostro mignolo (...). Ma questo non è niente; è il passo più primitivo nella direzione che intendo discutere (...). Quando nel 2000 la gente guarderà indietro, si chiederà perché si sia arrivati al 1960 prima di muoversi seriamente in questa direzione. Ma non mi spaventa affrontare anche la questione finale, cioè se - in un lontano futuro - potremo sistemare gli atomi nel modo in cui vogliamo; proprio i singoli atomi, al fondo della scala! (...) Per quanto ne so, i principi della fisica non impediscono di manipolare le cose atomo per atomo. Non è un tentativo di violare alcuna legge; è qualcosa che in principio può essere fatto, ma che in pratica non è successo perchè siamo troppo grandi."

Tratto dal discorso pronunciato il 29 dicembre 1959 da Richard Feynman al CalTech durante la riunione annuale della American Physical Society e considerato l'atto di nascita ufficiale delle nanotecnologie.

1.1 Considerazioni Generali

Il termine nanotecnologia indica la capacità di manipolare la materia a livello atomico e molecolare e deriva da *nanometro*, un milionesimo di metro, una dimensione in cui stanno non più di sei atomi di carbonio; una dimensione, tanto per darne un'idea, 200 000 volte più piccola dello spessore di un capello. Tanto piccolo ma non troppo! I fisici si occupano da sempre di dimensioni ancora più piccole quando studiano le particelle elementari interne agli atomi ed ai loro nuclei. Per avere comunque un'idea, basti pensare che affinché una struttura di dimensioni nanometriche sia osservabile ad occhio nudo nei suoi minuti particolari occorre ingrandirla 10 milioni di volte.

Vi sono due strade maestre per accedere al mondo delle nanotecnologie:

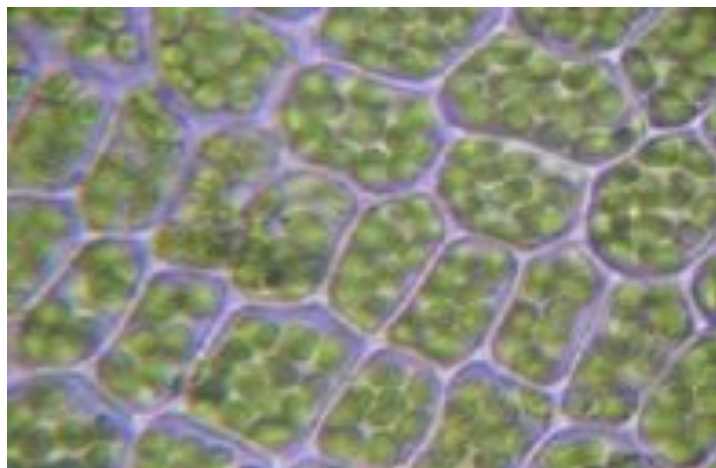
1. La fabbricazione molecolare; questo comporta la manipolazione dei singoli atomi (dal componente elementare alla struttura complessa). Questo processo è chiamato *bottom-up* e è il traguardo verso cui sono rivolte tutte le forze scientifiche e ingegneristiche al momento poiché è la strada che offre le maggiori prospettive di sviluppo pratico e ci permetterebbe di costruire manufatti nello stesso modo con cui la natura si auto-plasma.
2. L'ultraminaturizzazione, con cui si producono dispositivi sempre più piccoli (dalla struttura complessa al componente elementare). Questo processo è chiamato *top-down* e rappresenta la strada utilizzata finora in primo luogo nella progettazione e costruzione di unità computazionali e dispositivi elettronici sempre più potenti ma soprattutto efficienti in termini energetici. Attualmente stiamo raggiungendo il limite fisico disponibile per questa modalità di ingegneria su scala nanometrica.

Le nanotecnologie sono una scienza realmente multidisciplinare. Gli scienziati dei materiali, gli ingegneri meccanici ed elettronici e i ricercatori in campo medico lavorano in coordinamento con fisici, biologi e chimici. La ricerca su scala nanometrica è accomunata dal bisogno degli scienziati di scambiare le conoscenze riguardanti gli strumenti, le tecniche e le interazioni atomiche e molecolari che si producono in questa nuova frontiera della scienza. Nuovi potenti concetti e capacità, come l'elaborazione di immagini e la manipolazione su scala atomica, l'autoassemblaggio, i rapporti tra struttura biologica e funzioni biologiche (di cui tratterò nella seconda sezione), insieme con strumenti di calcolo sempre più potenti, stanno convergendo rapidamente nel campo delle nanoscienze da diversi ambiti di ricerca prima separati. La ricerca interdisciplinare a lungo termine riguarderà lo sviluppo della conoscenza fondamentale fino alla creazione di nuovi materiali, di nuovi strumenti di manipolazione degli atomi e di applicazioni

industriali all'avanguardia. Si stanno mettendo in particolare risalto lo studio dei nuovi materiali intelligenti e la Nanobiotecnologia. Questa potente associazione di scienza dei materiali e biotecnologia produrrà processi e industrie completamente nuovi.

Il legame tra le nanotecnologie e la vita è un punto critico sul quale insisterò nel corso di questo testo. Infatti è impossibile non notare come tutti sistemi biologici, dai più semplici come il *paramecio* ai più complessi come l'*uomo* abbiano bisogno dell'attività frenetica delle loro componenti microscopiche (le cellule) e nanoscopiche (i ribosomi, i mitocondri e gli altri organuli che rendono la cellula il mattone della vita).

Ad esempio i cloroplasti presenti nelle foglie e nei fusti della piante erbacee e che ne permettono la fotosintesi. I cloroplasti si presentano generalmente come dischi piatti del diametro di **2-10 micrometri** e **spessi circa 1 micrometro**. Il cloroplasto è delimitato da due membrane; la membrana esterna è permeabile per la maggior parte delle molecole, mentre quella interna è decisamente più selettiva ed è attraversata da proteine di trasporto specifiche. I due doppi strati lipidici sono separati da uno spazio. Il fluido interno al cloroplasto è chiamato *stroma*: esso contiene molti enzimi coinvolti nel metabolismo dell'organulo, il DNA circolare e i ribosomi. All'interno del cloroplasto ci sono delle piccolissime membrane sovrapposte chiamate tilacoidi che contengono clorofilla.

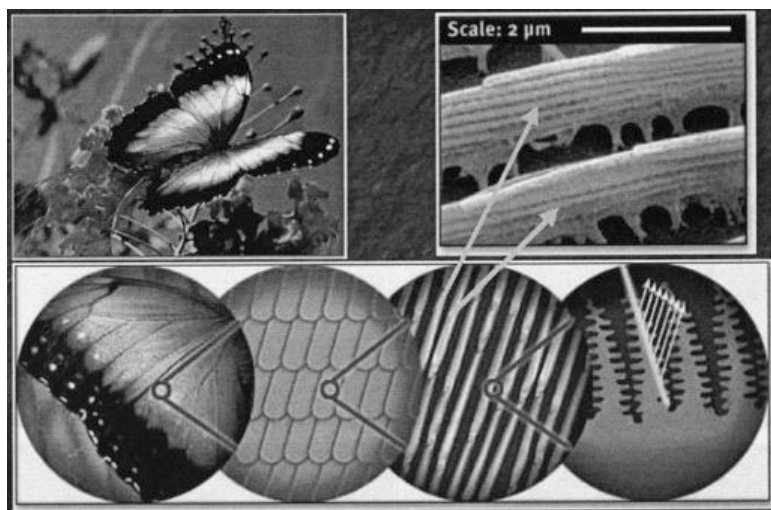


I cloroplasti sono direttamente coinvolti nella fotosintesi clorofilliana, che è un processo chimico che trasforma l'energia trasportata da una parte della radiazione solare in energia chimica sotto forma di glucosio. La cosa che a noi interessa però è che il complicato processo mediante il quale ciò avviene è inspiegabile se non si conoscono i risultati delle ipotesi quantistiche: infatti i due fotosistemi che eseguono la fotosintesi (uno assorbe una lunghezza d'onda di 700nm, mentre l'altro di 680nm) sono composti da molecole di clorofilla i cui atomi sono bombardati dai fotoni provenienti dal sole, causando la promozione dei loro elettroni da un orbitale a bassa energia a uno a energia maggiore. Questa situazione, chiaramente instabile, viene ristabilizzata con il passaggio dell'energia connessa a quello spostamento verso una parte particolare della molecola di

clorofilla, detta *antenna* che media la reazione tra CO_2 e H_2O fornendo l'energia ricevuta dalla propria catena atomica per creare molecole di glucosio.

Un effetto spettacolare ma poco conosciuto degli effetti macroscopici della struttura nanoscopica della natura è il colore delle ali delle farfalle:

I colori brillanti che siamo abituati a vedere non sono, come si potrebbe pensare il risultato di una pigmentazione chimica, e non sono nemmeno lisce come ci potremmo immaginare al tatto. Se fosse come i nostri sensi macroscopici ci suggeriscono allora le differenze genetiche tra le varie specie di farfalle sarebbero enormi (esistono migliaia di combinazioni colore-disegno differenti) contraddicendo il principio di economia che governa l'evoluzione e i fenomeni naturali in genere.



Guardando più da vicino si nota che le ali invece sono frastagliate e composte da minuscole scaglie e fibre distanziate tra loro poche centinaia di nanometri; così è per tutti i tipi di farfalla: una bella economia! Le differenze di colore, e la loro brillantezza sono causate infatti, ancora una volta da un fenomeno prettamente nanoscopico, anche se stavolta non quantistico; l'interferenza.

Si tratta dello stesso fenomeno fisico che spiega le variopinte turbolenze che si osservano sulle bolle di sapone: la luce viene riflessa (rifratta nel caso del sapone) da strutture di dimensione simile alla lunghezza d'onda di alcune delle componenti che vengono parzialmente o totalmente distrutte cambiando il colore della luce che arriva ai nostri occhi. Per esempio, se della luce bianca incidente vengono distrutte le componenti rosse e verdi, otteniamo il colore blu delle ali della farfalla raffigurata qui sopra.

1.2 Un po' di storia...

Le nanotecnologie sono salite alle luci della ribalta solo da mezzo secolo, cioè in concomitanza con l'affinarsi degli strumenti di indagine e manipolazione del mondo dell'uomo verso la miniaturizzazione.

Tuttavia recenti analisi mostrano che gli antichi maestri vetrai tedeschi del XIII secolo per ottenere colori più brillanti disperdevano nel vetro piccole quantità d'oro che è un materiale chimicamente inerte, per cui il colore non era dato dai consueti sali minerali colorati ma dalle nanoparticelle di oro, che agivano secondo il fenomeno descritto nel paragrafo precedente. La dimensione della nanoparticella determina il colore del vetro nel quale sono intrappolate ed evidentemente i maestri vetrai l'avevano scoperto empiricamente.



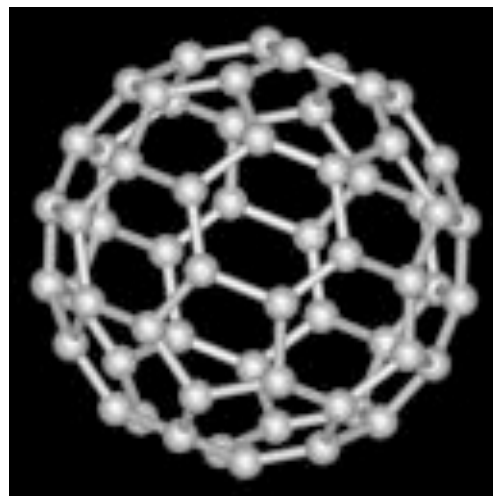
Come le conosciamo oggi le nanotecnologie nascono dal famoso discorso del fisico statunitense Feynman del 1959 e dalla sua sfida alla comunità scientifica:

“... ho intenzione di offrire mille dollari al primo che trascrive una pagina di un libro su una superficie 25 mila volte più piccola. E altri mille dollari al primo che costruisce un motore elettrico non più grande di un cubo di quattro millimetri. Scommetto che tra poco qualcuno verrà a chiedermeli!”

La seconda delle scommesse di Feynman fu vinta l'anno dopo, il 1960 da William McLellan che costruì un micromotore elettrico. Nel '74 venne coniato il termine *nanotecnologia* da parte del giapponese Taniaguchi ad indicare la lavorazione dei materiali con precisione nanometrica. Fino a questo punto il più dettagliato microscopio che si poteva utilizzare in laboratorio era il *microscopio elettronico a scansione* (SEM), che tratterò a parte in seguito, il quale riusciva a ottenere un potere di risoluzione di 5nm. La svolta si ebbe però nel 1981 quando venne messo a punto il *microscopio ad effetto tunnel* (STM) che

permetteva risoluzioni fino a 0,4nm sfruttando le correnti quantistiche dovute all'effetto tunnel.

Finalmente nel 1985 venne vinta anche la prima scommessa di Feynman e Thoman Newman riuscì a incidere la prima pagina di una novella di Dickens su un chip di silicio; nello stesso anno Smalley e i suoi colleghi produssero per la prima volta il fullerene in laboratorio, un allotropo del carbonio, cioè composte solamente da carbonio come la grafite e il diamante, ma dalla forma particolare: può assumere la forma di una sfera vuota, di un ellissoide o una struttura tubolare, successivamente chiamati *nanotubi*, dopo la loro scoperta nel 1991.



Nel 1985 vide la luce il *microscopio a forza atomica* (AFM) che si basa sullo stesso meccanismo di feedback sfruttato nell' STM ma questa volta il mediatore tra il materiale e la sonda è la forza di Van der Waals a distanza molto ravvicinate.

Negli anni novanta iniziarono i primi investimenti pubblici e privati consistenti nel campo delle nanotecnologie: solo l'Europa tra il 2002 e il 2006 ha investito in questo settore ben 1300 milioni di euro. E saranno ancora maggiori gli investimenti in futuro.

1.3 Gli strumenti del mestiere: SEM

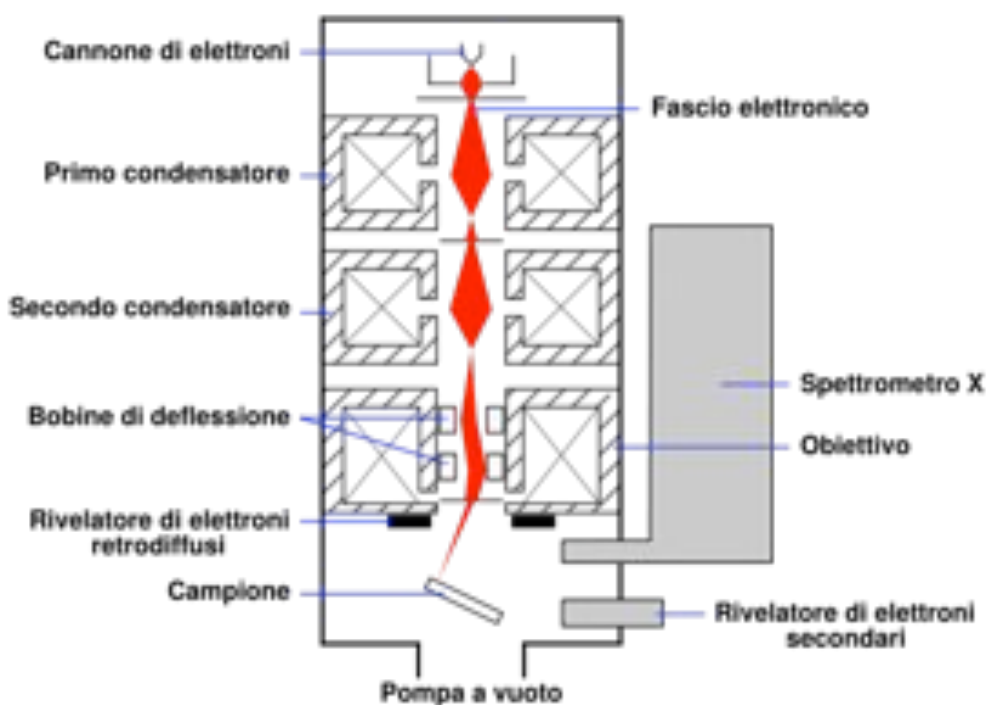
Questo microscopio, e anche i successivi due che descriverò, appartengono alla famiglia dei microscopi a scansione: analizzano cioè il campione non le suo insieme ma particolare per particolare, ricostruendo l'immagine su uno schermo con dispositivi analogici o digitali per i microscopi recenti.

Il meccanismo di funzionamento del SEM è identico a quello del microscopio ottico, che utilizza una lunghezza d'onda di circa 400nm e raggiunge il potere risolutivo di 0,5µm, inutilizzabile per gli scopi nanotecnologici. Ci si accorse che utilizzando elettroni veloci al posto dei fotoni si poteva sfruttare la loro natura ondulatoria per definire con maggior dettaglio il campione. Infatti secondo l'ipotesi di De Broglie, formulata nel 1923, l'elettrone avrebbe dovuto avere una lunghezza d'onda inversamente proporzionale alla sua quantità di moto, che nel caso di elettroni accelerati vale $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$.

Nel SEM le energie degli elettroni vanno da 1KeV a 50KeV, poichè alcuni campioni possono essere rovinati dall'elevata energia, la λ dell'elettrone può essere ridotta fino a 10^{-11} m, cioè un centesimo di nanometro che consente una risoluzione attorno al decimo di nanometro per le leggi della diffrazione.

$$d = \frac{\lambda}{2A_N}$$

An è l'apertura numerica del sistema che è connesso all'angolo di focalizzazione degli elettroni.



L'emissione degli elettroni può avvenire sia da parte di un filamento di tungsteno e poi accelerati mediante un campo elettrico sia, nei più recenti microscopi, per Effetto Campo quantistico, cioè sfruttare la fuoriuscita per effetto tunnel di elettroni da una punta sottilissima per mezzo di un campo elettrico elevatissimo. Con questo secondo metodo si ottengono elettroni più coerenti e direzionali, che aumentano la leggibilità dell'immagine ai limiti della risoluzione possibile. Gli elettroni vengono poi indirizzati e guidati da apposite bobine di deflessione guidate da un dispositivo elettronico che permette la scansione a frequenza elevata.

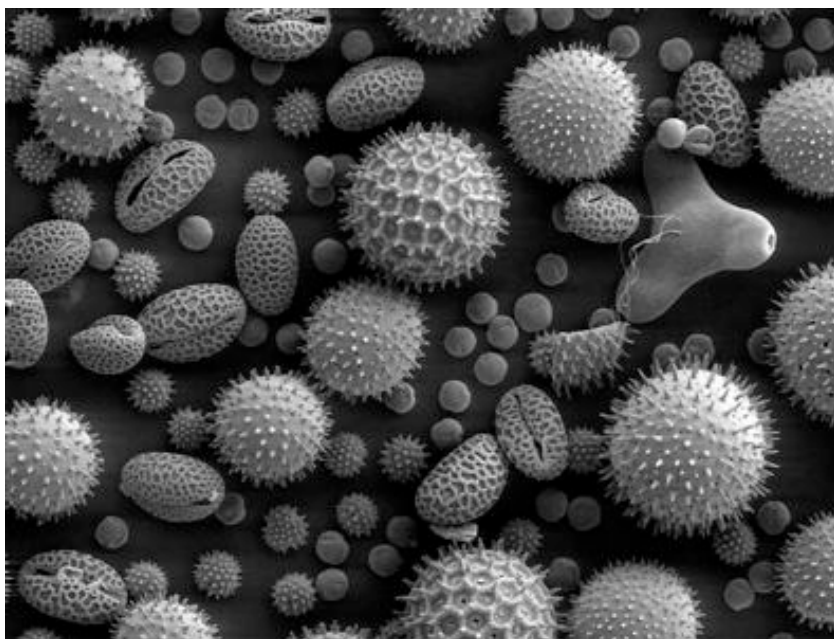
La presenza delle bobine deflettono e direzionano gli elettroni rende necessaria la lunghezza del tubo elettronico di almeno un metro. Ma queste misure rendono anche necessaria una bassa pressione nella camera, poiché un eventuale urto contro una molecola d'aria può falsare l'esperienza. Sin dalla fine dell'ottocento, con lo sviluppo della fisica statistica e del modello molecolare dei gas basato sulle tre leggi della meccanica Newtoniana, si conosce una grandezza chiamata *libero cammino medio* e che rappresenta la lunghezza del tragitto che in media una particella di un gas percorre senza incontrare altre particelle ed è così rappresentata:

Per le molecole d'aria al livello del mare si ha $\lambda \approx 10^{-7} \text{ m}$. Ad un altitudine di 100km $\lambda \approx 16 \text{ cm}$.

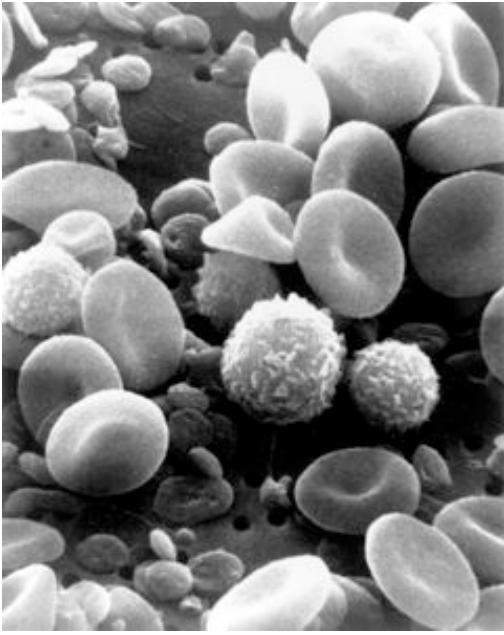
$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

Per avere un l.c.m. maggiore di un metro (approssimativa lunghezza del tubo elettronico) bisogna perciò avere pressioni minori di 0,01 Pa, una pressione 10 milioni di volte minore di quella atmosferica. Si capisce dunque il principale difetto di questo microscopio che verrà superato nei successivi modelli, che potranno tranquillamente operare *in aria*, cioè alla pressione atmosferica.

Ecco alcuni esempi di immagini ottenute dal microscopio SEM:



Questa immagine raffigura un campione di polline di una pianta erbacea. Si può notare come il SEM sia in grado di fornire delle immagini molto dettagliate su una scala dell'ordine delle centinaia dei nanometri, cioè il diametro di una sfera di polline.



Nell'immagine qui accanto si osserva invece un campione di sangue umano in cui si possono distinguere i globuli rossi (i corpi appiattiti biconcavi) i globuli bianchi (le sfere frastagliate) e le piastrine.

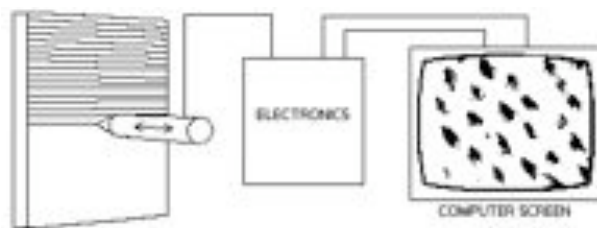
N.B: I campioni biologici devono essere trattati appositamente per essere rilevati, poichè il microscopio non funziona su campioni isolanti, che si elettrizzano negativamente assorbendo gli elettroni e deviano gli elettroni usati per definire la loro morfologia.

Si opera dunque un processo di *metallizzazione* vaporizzando del metallo sul campione per renderne conduttrice la superficie.

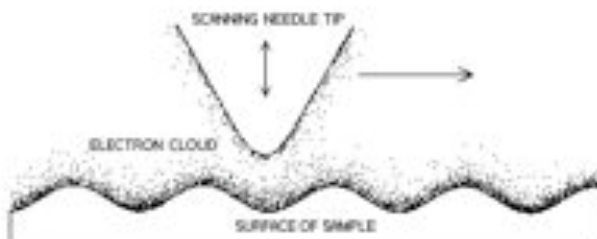
1.4 Gli strumenti del mestiere: STM e AFM

Il microscopio a scansione ad *effetto tunnel* è un potente strumento inventato nel 1981 presso l'IBM di Zurigo che consente di studiare in modo molto particolareggiato le superfici nanostrutturate perchè consente di spingersi fino a 0,1nm

Il principio di funzionamento di questa apparecchiatura è l'effetto tunnel quantistico: infatti secondo questo particolare effetto quantistico è possibile osservare una debole corrente elettronica tra due atomi molto vicini tra loro aventi una leggera differenza di potenziale. La teoria riesce a prevedere la distanza tra i due atomi sapendo l'intensità elettronica per effetto tunnel che si registra. Per questo anche l'STM, come d'altro canto il microscopio SEM, è utilizzabile solo su campioni conduttori.



Con le moderne tecniche di ingegneria di precisione è stato possibile costruire punte (*tips*) molto sottili che rendono approssimabile la descrizione fisica della geometria della sonda a quella illustrata nell'ingrandimento; infatti nel caso la punta non sia abbastanza appuntita la risoluzione degrada vistosamente, e se la punta non è unica ma doppia o multipla per una imperfezione di fabbricazione si creano delle aberrazioni vistose nell'immagine ottenuta perché tutte le punte presenti concorrono all'effetto tunnel nello stesso punto del campione e si ha una dannosa sovrapposizione di segnale. Un altro problema che può minare una misura del STM è il movimento dovuto alle vibrazioni del supporto su cui è montata la strumentazione, eliminato o attraverso complessi sistemi di molle e grandi masse, o le correnti indotte dalle variazioni del campo magnetico prodotto dall'accensione di un telefonino fuori dal laboratorio o da fenomeni esterni.

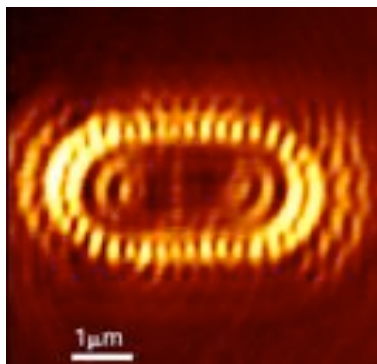
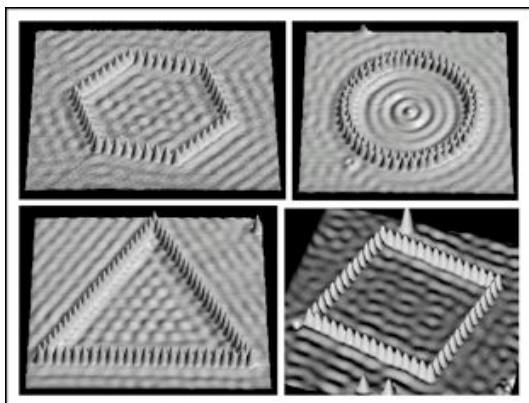
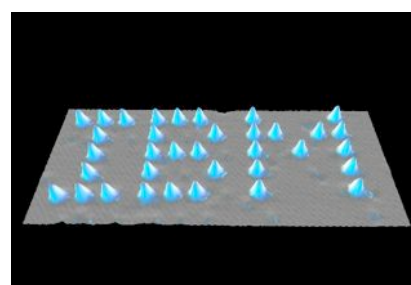


Il procedimento di acquisizione dei dati è gestito totalmente dall'elettronica: inizialmente la punta viene portata molto vicino al campione finché non si manifesta la *corrente per effetto tunnel* (pochi nA a una distanza di un nanometro con un potenziale di un volt). Poi, nella cosiddetta modalità *a intensità di corrente costante*, si inizia la scansione lungo le direzioni x e y regolando l'altezza della punta in modo che la corrente, e quindi la distanza dal campione, rimanga costante (*feedback*). In questo modo, registrando le correzioni di altezza sull'asse Z di un grafico X,Y si ottiene la

morfologia superficiale del campione in esame. Questa modalità presenta però lo svantaggio della lentezza di scansione: soprattutto nel caso di campioni instabili o biologici (come il DNA) la scansione a una risoluzione accettabile è troppo lenta e non coglie i dettagli che interessano nella ricerca o coglie un'immagine che non esiste realmente poiché le parti dell'immagine si riferiscono a stati diversi del campione. Per ovviare, talvolta anche solo parzialmente, a questo inconveniente, si può usare l'STM in modalità *altezza costante*; in questo modo si misura la variazione d'intensità della corrente per effetto tunnel rimanendo a una distanza fissata dal campione. Questa tecnica consente di raggiungere una frequenza d'aggiornamento di 60Hz, e di ottenere un'immagine completa in meno di due centesimi di secondo. Gli svantaggi connessi è la ridotta capacità risolutiva (1nm).

Qualche tempo dopo l'introduzione dell'STM si è scoperto che si poteva trasportare atomo per atomo il materiale sul supporto creando così i primi artefatti umani su scala atomica che da un lato fornirono molta pubblicità alla IBM che era pioniera in questo settore verso la fine degli anni ottanta: la prima immagine di manipolazione atomica pubblicata al mondo è stata infatti la scritta

"IBM" che si può vedere qui nella figura a fianco eseguita mediante l'uso della punta dell'STM come "pinza elettrica" di singoli atomi di carbonio depositati su una lastra di rame.

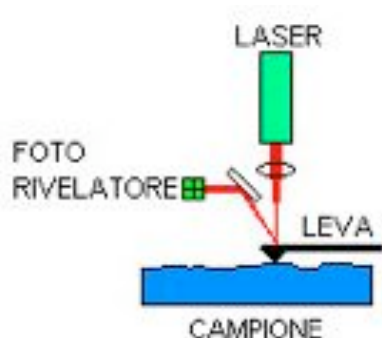
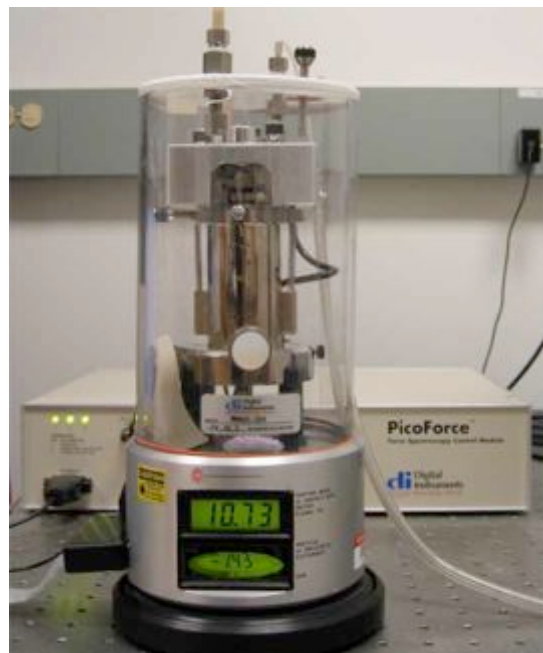


In seguito si riuscirono a realizzare *quantum corrals* cioè delle strutture atomiche racchiuse di varie forme geometriche, come quelle raffigurate qui a lato; a parte l'orgoglio dei vari gruppi di ricerca che si sono susseguiti nell'interesse in questo campo a formare figure sempre più complesse è da rilevare la possibilità di osservare un fenomeno quantistico molto particolare, che era stato ricercato per lungo tempo: una dimostrazione *visibile* delle onde caratteristiche

degli elettroni. In queste immagini si può vedere come le onde degli elettroni che dovrebbero appartenere agli atomi risultino visibili sulla superficie come se fosse liquida e increspata da una oscillazione. Nella forma ellittica in basso e circolare in alto a destra si può notare la creazione di onde stazionarie nei fuochi, che nel caso della circonferenza è unico ed è il centro.

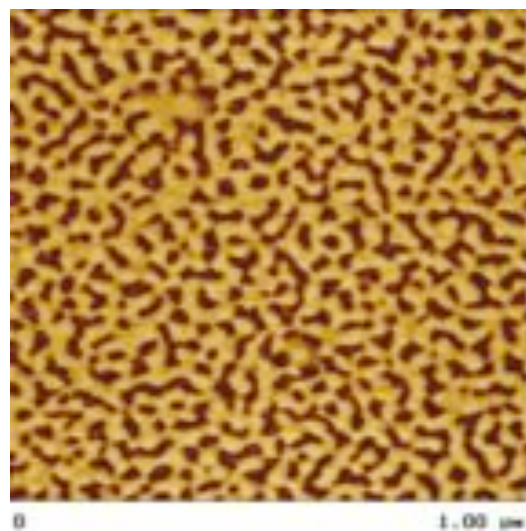
Nel 1986 qualcuno pensò che esisteva un fenomeno fisico che consentiva di rilevare la morfologia superficiale di un campione diverso dall'effetto tunnel. Era noto fin dall'inizio del 1900 e erano le forze di Van der Waals: deboli interazioni intramolecolari (studiate inizialmente nei gas ma osservate presto in tutte le molecole conosciute). L'elettronica necessaria al funzionamento non presenta particolari innovazioni rispetto a quella del SEM.

Da una scansione sulla superficie del campione, si può ottenere un'immagine tridimensionale con un'accuratezza nella misura dell'altezza dell'ordine di 0.1nm. Questa tecnica di microscopia permette di osservare campioni su scala nanometrica, si effettua in aria, è non distruttiva e non richiede preparazioni particolari. Essa è particolarmente indicata per l'analisi di wafers di circuiti integrati, supporti magnetici e compact discs.

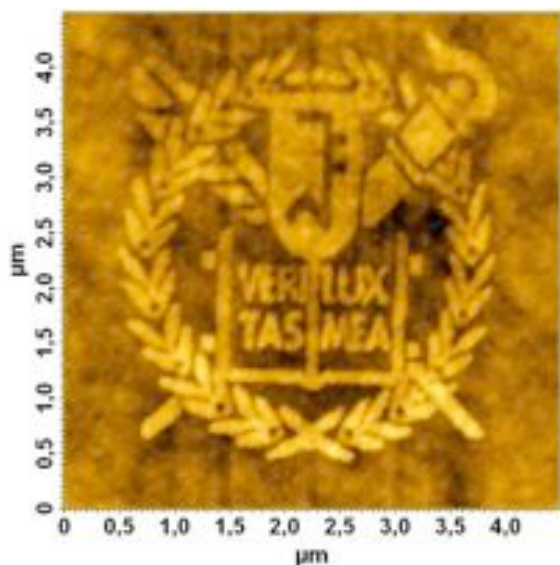


Il principio di funzionamento di un microscopio a forza atomica è il seguente: una punta molto acuminata (dell'ordine dei micron) viene fatta "scorrere" sulla superficie del campione da analizzare. Le forze di interazione tra la punta e gli atomi della superficie in esame, dell'ordine dei nN, provocano una deflessione della leva sulla quale la punta è montata. Ad un cambiamento di topografia della superficie in esame corrisponde un cambiamento nella deflessione della leva, che viene rivelato dalla posizione di un fascio

laser (vedi figura). L'elettronica è regolata in modo che il laser che giunge al *fotorilevatore* sia sempre centrata, azionando un meccanismo di *feedback* nel caso questo non succeda, riportando la luce nel centro e registrando le modifiche di altezza (Z) che andranno rappresentate nel consueto grafico X-Y-Z per formare l'immagine morfologica ingrandita della superficie del campione.



I dispositivi a scansione (STM e AFM) possono fare di più che permettere semplicemente ai ricercatori di osservare il mondo a scala atomica: possono essere anche impiegati per creare nanostrutture. L'estremità dell'AFM può essere usata per spostare fisicamente nanoparticelle sulle superfici e così disporle in configurazioni desiderate. Può anche essere usata per fare graffi sulla superficie. La punta dell'STM invece può spostare singoli atomi su una superficie per costruire anelli o fili di spessore di un singolo atomo.

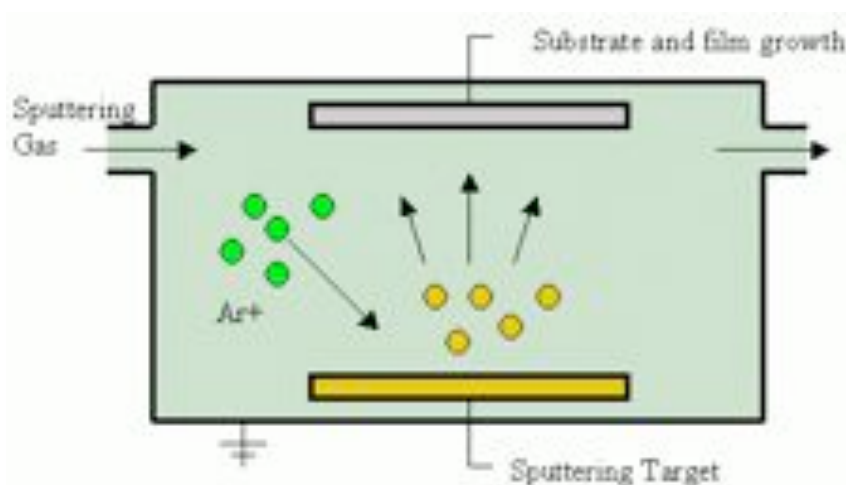


Esempio di incisione litografica eseguita con l'AFM

1.5 Applicazioni: Nanocatalizzatori ad alta selettività

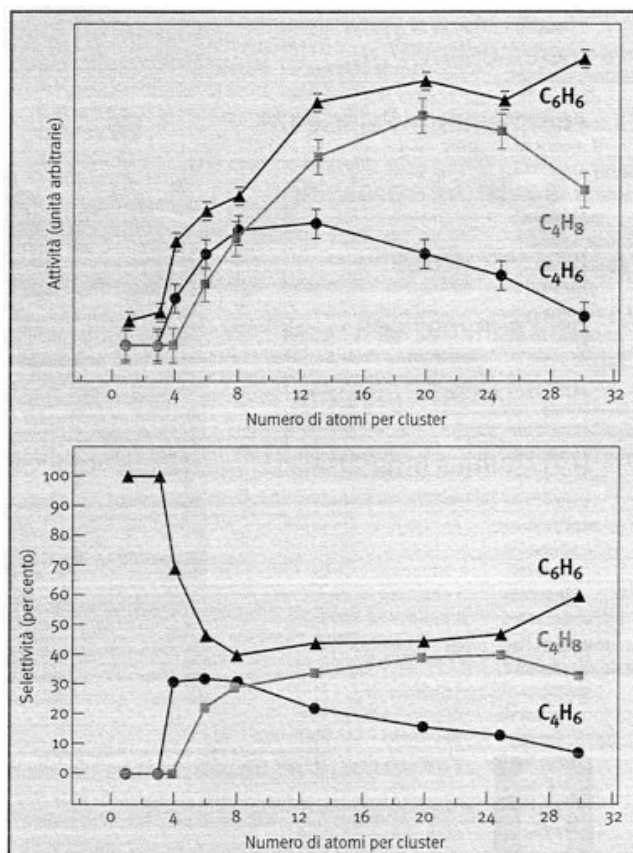
Uno dei problemi più seri che riducono la qualità della vita nelle nostre città è certamente quello delle emissioni dei gas di scarico delle auto. Progressi notevoli sono stati ottenuti negli ultimi 20 anni nella messa a punto di marmitte catalitiche in grado, se non di eliminare, almeno di ridurre considerevolmente il livello di inquinanti emessi. Pochi però sono consapevoli della complessità dei fenomeni chimici coinvolti nel trattamento di gas esausti e nell'abbattimento delle sostanze inquinanti mediante processi catalitici. La marmitta catalitica montata sulle nostre auto è un vero e proprio laboratorio chimico in cui diverse reazioni vengono fatte avvenire contemporaneamente, avendo cura di rispettare le condizioni ottimali di temperatura e concentrazione delle miscele gassose al fine di garantire il massimo rendimento.

Gli atomi attivi del catalizzatore metallico sono quelli degli strati superficiali, in grado di venire a contatto con le molecole di gas con cui reagiscono. Nel campo dei catalizzatori la questione del rendimento può essere semplificata, senza perdere eccessivamente l'aderenza alla realtà effettiva a del fenomeno, al diverso rapporto tra atomi *di superficie* e atomi *totali* della particella metallica catalizzante: se immaginiamo di prendere un cubo di 16 atomi per lato, questo avrà un totale di 4096 atomi che lo compongono (dimensioni piccole rispetto a una singola particella contenuta negli odierni catalizzatori); in questo caso solo un terzo degli atomi risiede sulla superficie, e i suoi terzi è *sprecato* per quanto riguarda le reazioni catalitiche. Se si pensa che i metalli nobili che si usano per preparare i catalizzatori sono estremamente rari (il rodio ad esempio è tra gli elementi più rari della crosta terrestre, con un'abbondanza che è circa un cinquantesimo dell'oro) di capisce perché sia necessario suddividere finemente il metallo per ottenerne particelle più piccole. Giungendo a cubi formati da 64 atomi (di cui 32 superficiali) entriamo nel mondo delle nanoparticelle (*clusters*), che nel caso specifico sono nanocatalizzatori.



Recenti ricerche sono riuscite a produrre nanoaggregati molto fini composti anche da 2 atomi (il minimo, visto che un atomo solo non fa molecola nei solidi) mediante processi di *sputtering*, cioè bombardando uno strato del metallo interessato con particelle molto energetiche, riuscendo a creare clusters molto piccoli.

Tornando ai processi catalitici, si è notato che i clusters di palladio (Pd) possono catalizzare le trasformazioni dell'acetilene (C_2H_2) negli idrocarburi suoi prodotti:



La produzione di idrocarburi a partire dall'acetilene presenta un grado di efficienza (attività) differente a seconda del numero di atomi di palladio di cui è composto il nano-catalizzatore. Ancora più significativa è la variazione di selettività: un cluster di tre atomi di palladio produce esclusivamente benzene (C_6H_6) mentre uno di otto dà luogo a una miscela in parti quasi uguali dei tre idrocarburi. Con un cluster di 30 atomi la produzione di C_4H_6 è ridotta a meno del 10 per cento.

Questi studi hanno dimostrato come un controllo a livello atomico della dimensione e della struttura del nanoaggregato nonché della natura e delle proprietà dell'ossido di supporto (il substrato su cui vengono depositati i clusters nanostrutturati) possano condurre a una nuova classe di nanocatalizzatori con potenzialità ancora inesplorate. La strada verso un'applicazione su scala industriale di tali processi è ancora molto lunga. Restano da risolvere problemi relativi alla stabilità termica dei nanoaggregati, la messa a punto di tecniche di deposizione semplici e economiche.

Ci sono comunque pochi dubbi sul fatto che se le nanotecnologie giocheranno un ruolo importante nelle attività produttive del prossimo futuro, lo sviluppo dei nanocatalizzatori sarà in prima fila.

Bibliografia

Jeffrey Statinover, Il cervello quantico, Macro Edizioni, 2002

Bergamaschini, Marazzini, Mazzoni, L'Indagine del mondo fisico VOLUME F, Signorelli Editore

Discorso di Richard Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom (<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>)

“Ordine a Buon Mercato” da Primo Levi, I Racconti, Einaudi 1996

Pubblicazioni scientifiche dalla rivista Physics World (edita dalla Society of Physics londinese) e relativo sito web