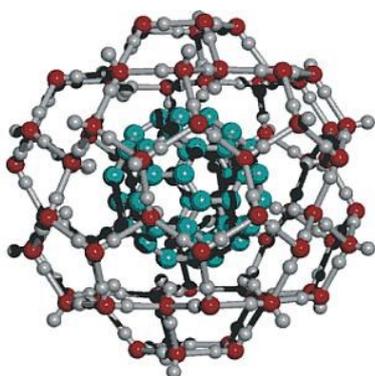


## NANOTECNOLOGIE: UNA RIVOLUZIONE IN ATTO (2)

di Gianfranco Pacchioni\*

Questa seconda parte conclude il contributo. Attraverso le più significative tappe storiche, nella **prima parte** pubblicata sul n° 47 – Dicembre 2002 della rivista, l'autore ha presentato il processo di miniaturizzazione che conduce a dimensioni micrometriche, per passare in questa sede a presentare il livello nanometrico con una inversione di direzione sia concettuale che di sperimentazione: dall'approccio top down all'approccio bottom up, «imparando dalla Natura» a riprodurre «sia pure in forma semplificata i suoi elaborati e complessi processi».

\* Ordinario di Chimica generale e inorganica presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali, dell'Università degli Studi Milano – Bicocca



### La nascita delle nanotecnologie

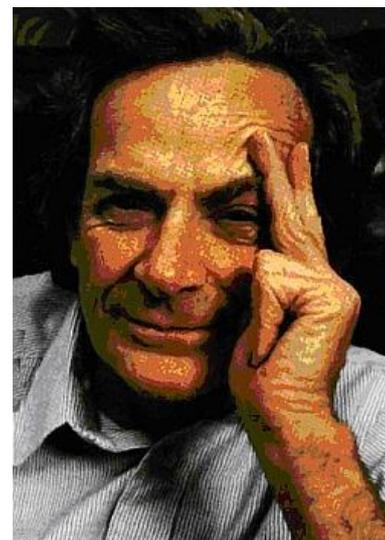
Diversamente da molti altri campi di ricerca moderni, le nanotecnologie hanno una data di nascita precisa, almeno in senso convenzionale. Infatti, il 29 dicembre del 1959 il famoso fisico americano Richard Feynman tenne una lezione al Caltech che viene oggi considerata come l'inizio dell'era delle nanotecnologie.

In una presentazione che non esitiamo a definire futuristica, Feynman pose l'attenzione sulle grandi potenzialità legate alla manipolazione della materia sulla scala degli atomi

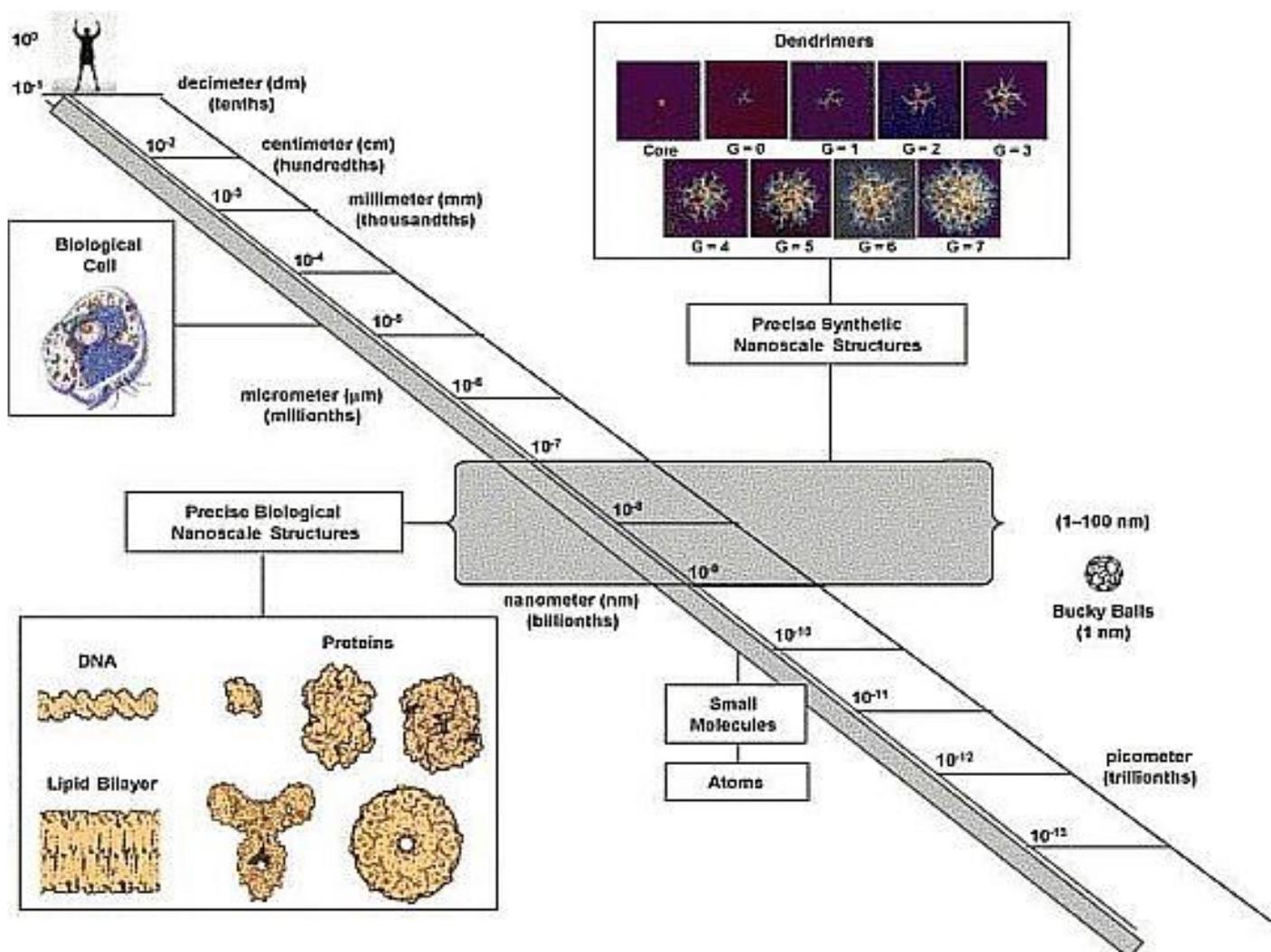
e delle molecole. «Ora, il titolo di questa lezione è: <C'è molto spazio giù in fondo>; non semplicemente <C'è spazio giù in fondo>. Ciò che ho dimostrato è che c'è spazio, ossia che si possono ridurre le dimensioni degli oggetti in modo pratico. Ora voglio dimostrare che in realtà c'è tantissimo spazio. Non discuterò come fare tutto ciò, ma solo del fatto che è possibile sulla base delle leggi fisiche che conosciamo sfruttare a fondo tutto questo spazio» (<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>). Con questo discorso Feynman puntò l'attenzione sul fatto che il potenziale connesso con il controllo di operazioni su scala nanometrica era enorme, e che non ci sono leggi fisiche che limitino in linea di principio questo potenziale.

D'altra parte, Feynman era perfettamente consapevole che atomi e molecole, con dimensioni anche ben al di sotto del nanometro, sono oggetti estremamente piccoli e che una loro manipolazione richiede di sviluppare tecnologie molto sofisticate, non disponibili all'epoca del suo famoso discorso. Infatti, ci vollero alcuni decenni prima di fare dei reali progressi in questa direzione.

Ma perché c'è un potenziale così grande nel manipolare la materia su scala nanometrica?



Richard Feynman (1918 – 1988)



La scala dimensionale

Per meglio comprendere questo aspetto consideriamo un numero familiare ai chimici, le cui dimensioni però sono molto difficili da concepire e immaginare per la nostra esperienza quotidiana.

Mi riferisco al numero di Avogadro, ossia il numero di molecole contenute in una quantità macroscopica di sostanza, la mole, che corrisponde a un certo numero di grammi della sostanza stessa.

Se molti hanno sentito parlare del numero di Avogadro, pochi sanno che questo numero non è stato introdotto da Avogadro stesso che, nel 1812, si limitò a scoprire una importante legge dei gas: «Volumi uguali di gas alla stessa temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole».

Per stabilire esattamente quante sono le molecole contenute in una mole ci volle oltre un secolo di sforzi, e la stima più accurata del numero di Avogadro fu fatta da Albert Einstein nel 1911:  $6.0221367 \times 10^{23}$ . Si tratta di un numero enorme, seicentomila miliardi di miliardi, difficile da immaginare. Giusto per dare un'idea, si stima che su tutta la terra vivano circa  $10^{16}$  formiche (dieci milioni di miliardi).

Questo significa che per fare un numero di Avogadro di formiche, ci vorrebbero 60 milioni di pianeti come la Terra. Questi numeri ci dicono che non solo c'è pieno di posto nel nano mondo, per usare l'espressione di Feynman, ma anche che c'è un numero enorme di oggetti.

Se saremo in grado di far fare a questi oggetti compiti precisi (come immagazzinare o elaborare informazione) si apriranno opportunità incredibili.

**La scoperta dei fullereni**

L'idea di Feynman rimase sostanzialmente un sogno per almeno vent'anni. Fu soltanto tra il 1980 e il 1990 che alcune scoperte fondamentali aprirono la via per quella rivoluzione che oggi va sotto il nome di nanotecnologie.

Una di queste scoperte avvenne più o meno per caso nel 1985 nei laboratori di Richard Smalley, oggi considerato come uno dei padri di questo campo. Smalley stava studiando cluster gassosi, piccoli aggregati di atomi prodotti con uno strumento sofisticato appositamente progettato dal suo gruppo. I cluster rappresentano una fase intermedia della materia, più grandi degli atomi ma più piccoli e quindi diversi dai solidi e liquidi ben noti, e presentano pertanto delle proprietà inusuali e molto interessanti.

Possono contenere da pochi a qualche migliaia di atomi, e le loro proprietà variano con le dimensioni delle particelle. Durante una visita al gruppo di Smalley a Huston, Texas, lo scienziato britannico Harald Kroto decise di studiare cluster di carbonio con lo strumento di Smalley. L'esperimento mostrò la formazione di un aggregato particolarmente stabile contenente esattamente 60 atomi di carbonio.

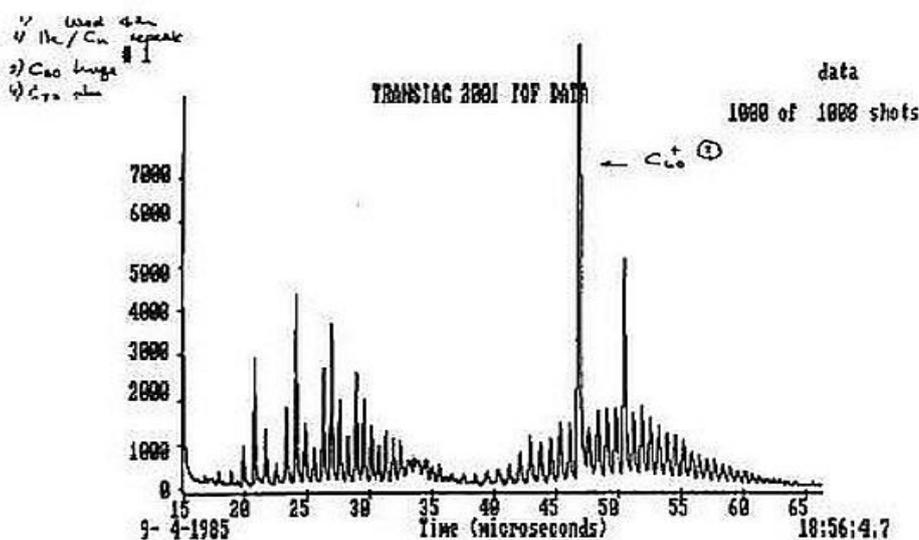


Figure 7. Time-of-flight mass spectrum, annotated by the author, of carbon clusters produced on Wed 4th Sept 1985 the day on which the dominance of the C<sub>60</sub> signal was first recorded (see Fig 8a).

*Lo spettro di massa che mostra un picco molto intenso in corrispondenza della formazione di un cluster C<sub>60</sub> (1985)*

Questa osservazione, che in realtà era già stata fatta da un altro gruppo l'anno precedente senza realizzarne l'importanza, portò Smalley e Kroto a cercare di capire il perché della particolare stabilità di questo cluster. Smalley in particolare cercò di immaginare quale struttura avrebbero dovuto formare gli atomi di carbonio per conferire stabilità al sistema.

Nel far questo si ispirò al lavoro di un architetto americano, Buckminster Fuller, famoso per aver inventato i duomi geodesici, o tensostrutture. Smalley si rese conto che, se si connettono 60 atomi formando degli esagoni e pentagoni regolari e si connette il tutto, si forma una struttura sferica che riproduce perfettamente i palloni da calcio usati in quegli anni.

*L'articolo di Nature che riporta la prima osservazione del C<sub>60</sub> (1985)*

IN LETTERS TO NATURE

**C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene**

H. W. Kroto<sup>1</sup>, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley

<sup>1</sup>See Quantum Institute and Department of Chemistry and Physical Engineering, Rice University, Houston, Texas 77005, USA

During experiments aimed at understanding the mechanism by which long-chain carbon molecules are formed in interstellar space and circumstellar shells<sup>1</sup>, graphite has been evaporated by laser irradiation, producing a remarkably stable cluster consisting of 60 carbon atoms. Concerning the question of what kind of 60-carbon atom structure might give rise to a separable species, we

Fig. 1 A football (in the United States, a soccer ball) is shown. The C<sub>60</sub> molecule formed in this laser is suggested to have the unusual nonchiral structure formed by replacing each vertex on the stems of such a ball by a carbon atom.

graphite-based six-membered ring structure. We believe that the structure in Fig. 1 is fairly representative of the natural

L'idea brillante di Smalley e Kroto li portò a formulare l'ipotesi, allora non dimostrata, che proprio questa sia la struttura del cluster di carbonio a 60 atomi, C<sub>60</sub>. Diedero anche un nome a questa nuova molecola chiamandola «fullerene» dal nome del celebre architetto.

Questa scoperta portò nel giro di pochi anni a una vera e propria esplosione in questo campo, con la messa a punto di nuovi metodi per generare nano strutture e nano particelle e grazie ad altre scoperte sorprendenti come quella di poter produrre strutture di carbonio allungate, dette nano tubi, sorte di cavi elettrici o meccanici di dimensione molecolare.

Oggi i nano tubi di carbonio vengono prodotti industrialmente e sono usati in diverse applicazioni, in miscela con polimeri per ottenere nuovi materiali compositi particolarmente resistenti, ma sono studiati anche per possibili applicazioni in elettronica, biologia e medicina. Per la loro scoperta Smalley e Kroto ottennero il premio Nobel per la chimica nel 1996.

### Microscopi per «vedere» gli atomi

Più o meno allo stesso tempo in cui venivano scoperti i fullereni, un altro salto di qualità prendeva corpo. Due ricercatori del centro IBM di Zurigo, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, progettaron e infine realizzarono uno strumento rivoluzionario, il microscopio a scansione a effetto tunnel, anche noto come STM. A Binnig e Rohrer occorsero alcuni anni di duro lavoro per trasformare in qualcosa di funzionante un'idea fantastica.

Questa era basata sul fatto che se uno riesce a produrre una punta estremamente affilata e la pone a distanza molto ravvicinata con la superficie di un conduttore come un metallo, si può, applicando una piccola differenza di potenziale elettrico, indurre un flusso di elettroni, ossia una corrente, tra la punta e la superficie.

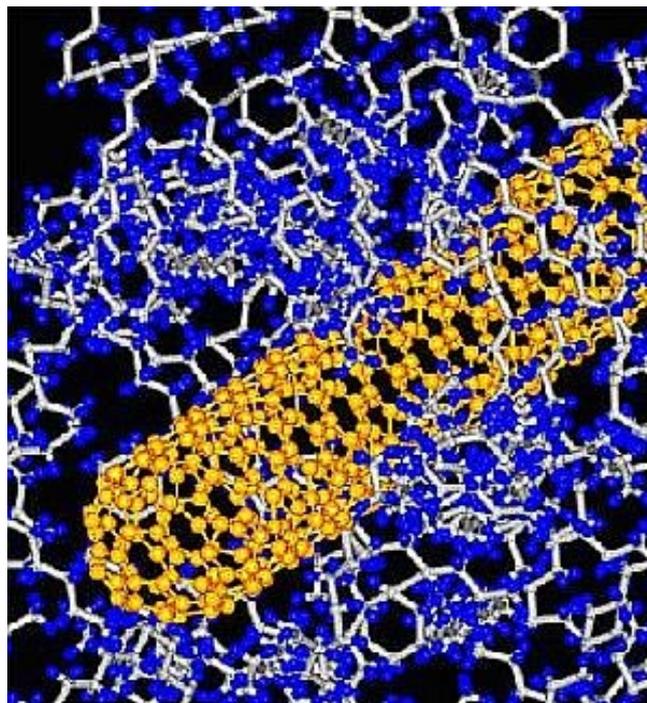
Se i due oggetti, punta e superficie, sono vicini ma non a contatto, ossia sono separati, il flusso di elettroni deve avvenire attraverso il vuoto (che si comporta da ottimo isolante elettrico) grazie a un meccanismo proprio del mondo atomico quantistico, l'effetto tunnel.

L'intensità della corrente generata dipende dalla distanza tra punta e superficie e se si riesce a misurare questa corrente piccolissima si può ottenere una immagine topografica della superficie stessa. Grazie alla elaborazione del segnale elettrico si può ottenere un'immagine della superficie con risoluzione atomica, il che significa che si possono vedere i singoli atomi di cui è fatta la superficie.

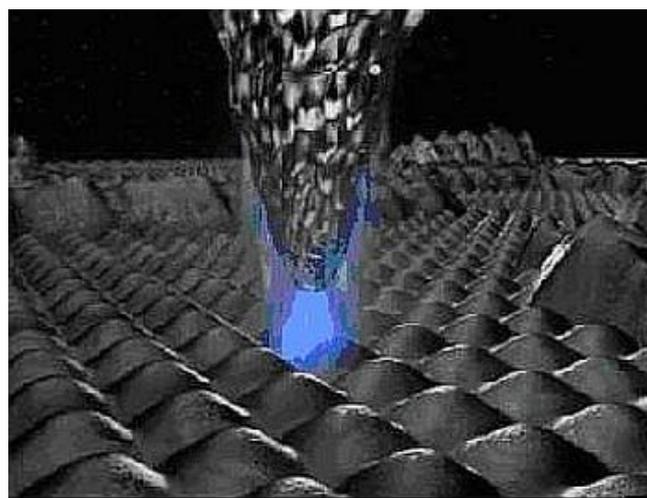
È da notare che mentre la teoria atomica della materia era stata stabilita interamente già nella prima parte del ventesimo secolo, sino alla introduzione del primo microscopio STM, avvenuta nel 1982, nessuno aveva potuto osservare direttamente gli atomi.

Il metodo introdotto da Binnig e Rohrer, che per questo vennero premiati con il Nobel per la fisica nel 1986, apriva delle vie completamente inesplorate per la manipolazione della materia a scala atomica e forniva per la prima volta immagini dirette del mondo «nano».

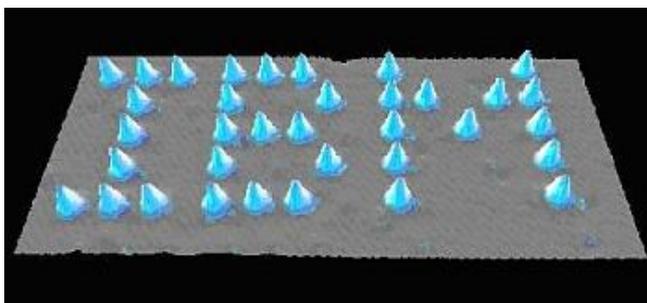
Pochi anni dopo Don Eigler, del centro ricerche IBM di Almaden, in California, migliorava lo strumento originale rendendo possibile operare a temperature molto basse, vicine allo zero assoluto. Con questo strumento Eigler effettuò un esperimento che è passato alla storia: usò infatti la punta dell'STM per «pescare» atomi di xeno depositi su una superficie di nichel e muoverli uno a uno a proprio piacimento sino a creare una sequenza di atomi che andavano a formare il logo IBM, scritto però con solo pochi atomi!



*Struttura di un materiale composito*



*Immagine simulata della punta di un microscopio STM su una superficie*



*Il logo IBM logo scritto con la punta di un STM spostando atomi di Xeno su una superficie di nichel (1990)*

Occorre rendersi conto che date le dimensioni infinitesime di un atomo la possibilità di muoverli a piacere e di rimetterli in una posizione desiderata era qualcosa più vicino alla fantascienza che alla realtà. Da allora la tecnologia dei microscopi STM è cresciuta enormemente rendendo questo strumento uno dei pilastri su cui si basa lo studio dei materiali su scala nanometrica.

La scoperta del microscopio STM ha quindi rappresentato un salto qualitativo importante per osservare e manipolare la materia a livello atomico.

Va però detto che per funzionare questo dispositivo ha bisogno di un supporto conduttore per consentire il flusso di corrente tra la superficie e la punta. Questo ne restringe l'uso ai materiali conduttori, una limitazione abbastanza grave se uno è interessato alle proprietà di altri sistemi come potrebbero essere materiali isolanti piuttosto che organismi biologici.

Per superare questo problema Gerd Binnig, lo stesso anno in cui veniva insignito del premio Nobel per la scoperta del STM, ebbe un'altra idea brillante. Il suo obiettivo era quello di costruire un altro tipo di microscopio atomico completamente diverso dal STM in grado di riconoscere e visualizzare il profilo di qualsiasi oggetto, anche su supporti non conduttori.

Per raggiungere questo ambizioso obiettivo ebbe l'intuizione di usare le debolissime forze che si instaurano tra qualsiasi oggetto di dimensioni molecolari quando questi sistemi si trovano a distanza molto corta, tipicamente al di sotto di un nanometro. Queste forze sono note come forze di van der Waals, dal nome dello scienziato danese che le identificò nei primi anni del ventesimo secolo.

Queste forze sono responsabili, per esempio, della trasformazione dei gas in liquidi alle basse temperature. Binnig progettò una speciale lamina a sbalzo che terminava con una punta molto acuminata.

La lamina vibra quando la punta si avvicina alla superficie da esaminare per via dello stabilirsi delle deboli forze di van der Waals a corta distanza.

Misurando queste vibrazioni piccolissime, Binnig riuscì a produrre una immagine della superficie al di sotto della punta. Chiamò il nuovo strumento AFM, da atomic force microscope o microscopio a forza atomica.

Oggi, grazie a vari miglioramenti, è stato possibile raggiungere una risoluzione di tipo atomico anche nelle immagini AFM, tanto che l'uso di questo strumento si è diffuso ancor più del STM nello studio dei nano sistemi.

L'IBM ha sviluppato una nuova tecnologia basata sull'idea dell'AFM per scrivere e leggere informazioni raggiungendo grandi densità di dati. Si chiama «millepiedi», e consiste in alcune migliaia di lamine con un ago alla estremità.

Questi aghi sono utilizzati per incidere su un substrato, creando una piccola depressione. La presenza o l'assenza della depressione corrisponde a un bit di informazione, 0 o 1. Dato che la dimensione di queste depressioni è di pochi nanometri, questa tecnologia potrebbe raggiungere altissime densità di informazione costituendo un nuovo paradigma per lo stoccaggio dei dati.

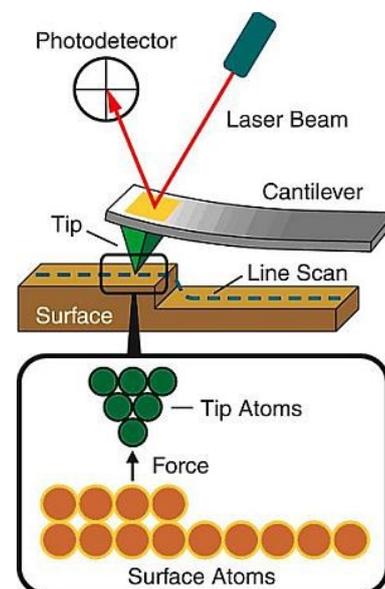
## Lezioni dalla natura

C'è un altro aspetto di questa storia su cui vale la pena di soffermarsi. Abbiamo visto che il microscopio AFM è basato sulle deboli forze che esistono quando gli oggetti molecolari sono a distanza molto ravvicinata.

Per oltre un secolo i ricercatori hanno cercato di capire come fa il gecko, un piccolo rettile che vive in tutti i continenti, a camminare sulle pareti o sui soffitti con grande rapidità e facilità. Molte ipotesi sono state formulate nel corso del tempo: la secrezione di una colla speciale, la presenza di piccole ventose alle estremità delle dita, la capacità di attivare forze elettrostatiche, eccetera.

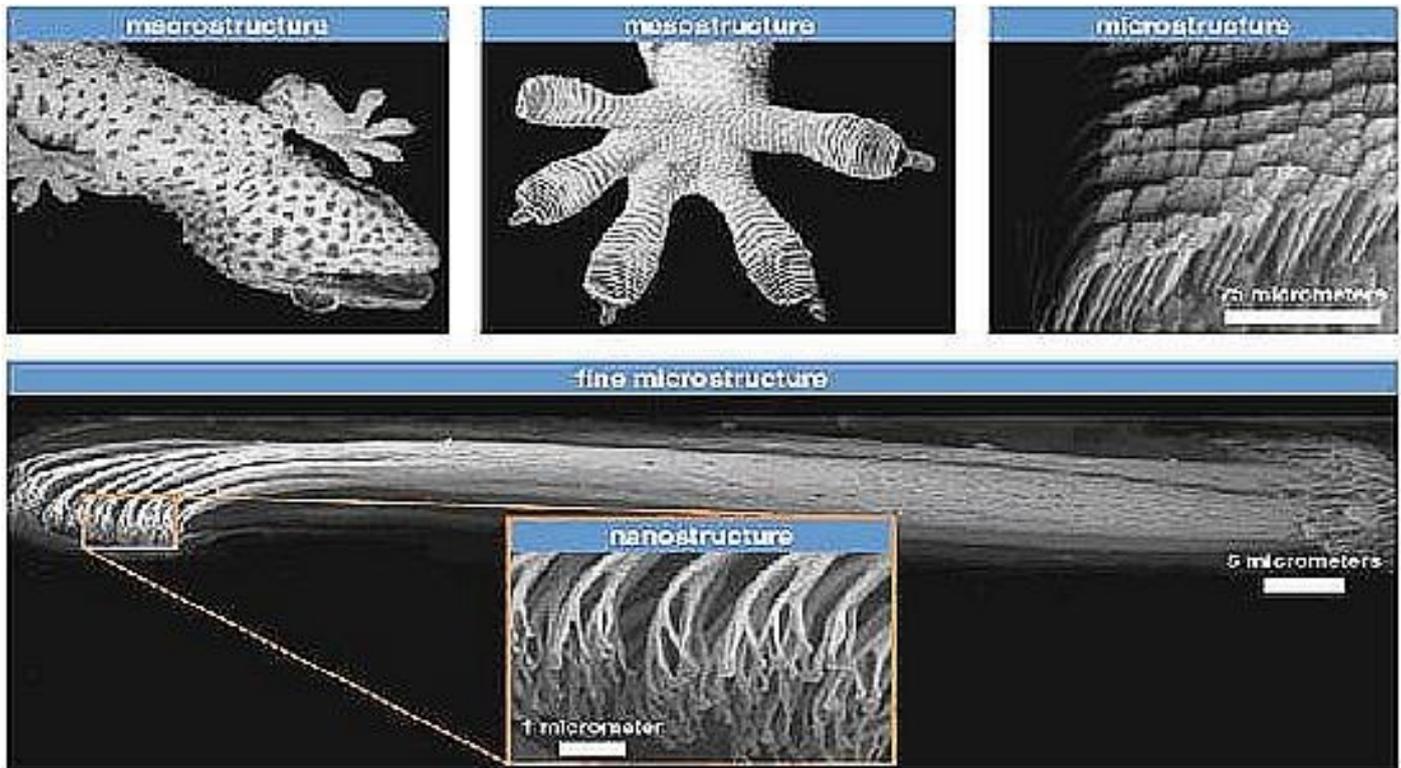
Nessuna di queste ipotesi ha retto a una verifica seria. Solo di recente è stato osservato, grazie a immagini ad alta risoluzione ottenute con microscopi elettronici, che le zampe e le dita del gecko terminano con dei sottili filamenti, e che ogni filamento si ramifica in altri filamenti ancora più sottili, ciascuno della dimensione di alcune centinaia di nanometri.

La parte terminale delle dita del gecko è pertanto un tipico esempio di materiale nano strutturato. Ogni filamento in contatto con una superficie genera delle piccolissime interazioni di tipo van der Waals.



*Rappresentazione schematica di un microscopio a forza atomica AFM*

Un singolo filamento aderisce in modo debole alla superficie, ma ci sono circa 14000 filamenti per millimetro quadrato nelle dita del gecko così che l'effetto finale è una forte adesione.



*Immagini al microscopio elettronico (in basso) dei filamenti terminali sulle dita di un gecko*

Questo esempio, che è divenuto un classico nella aneddotica sulle nanotecnologie, è comunque un tipico caso in cui la natura ci fornisce una dimostrazione pratica della potenza nascosta nel mondo a scala nanometrica.

E questo ci porta direttamente agli aspetti più recenti e più rilevanti della nano scienza e della nanotecnologia, almeno dal punto di vista delle applicazioni pratiche.

La nanotecnologia infatti è una scienza che ha come obiettivo quello di produrre, sfruttando le dimensioni estremamente ridotte di atomi, molecole o loro aggregati, nuovi materiali con proprietà senza precedenti.

Materiali che verranno usati in moltissimi campi di grande impatto economico e sociale, come la produzione di energia solare mediante celle fotovoltaiche di nuova generazione, l'elettronica molecolare in grado di sostituire quella tradizionale dei dispositivi basati sul silicio, la produzione di sensori molto selettivi capaci di individuare la presenza di inquinanti e sostanze tossiche in tracce, la sintesi di materiali ultra-resistenti o di materiali con proprietà termiche eccezionali, eccetera.

La lista è molto lunga, e non ci sono dubbi sul fatto che la scienza dei materiali sarà radicalmente modificata dalla introduzione delle nano strutture e della nano fabbricazione. In questo senso è in atto un vero e proprio rovesciamento del paradigma sin qui seguito.

Se prendiamo come esempio l'evoluzione dei processi di produzione dei transistor, abbiamo visto che questi hanno seguito il percorso concettuale top down, in cui si parte da oggetti di dimensioni macroscopiche come un wafer di silicio e si ricavano oggetti sempre più piccoli mediante processi che consentono una miniaturizzazione del sistema.

Si parte dall'alto per arrivare in basso, là dove per dirla con Feynman c'è molto spazio. Ma ci sono dei limiti fisici a questo modo di procedere. Le tecniche di miniaturizzazione si scontrano a un certo punto del processo con grandezze che non possono essere ulteriormente ridotte. Insomma, se proviamo a tagliare un foglio di carta con le forbici, c'è un limite a quanto piccoli sono i pezzi di carta che possiamo ottenere.

A questo modo di procedere se ne contrappone uno concettualmente opposto, detto bottom up, o dal basso all'alto, in cui si usano i mattoncini fondamentali della materia, atomi e molecole appunto, per costruire oggetti un po' più grandi, di dimensioni dell'ordine di qualche nanometro. E qui sta l'essenza vera della rivoluzione nanotecnologica. Perché l'approccio bottom up è semplicemente quello che la natura usa per far funzionare macchine complesse come il nostro organismo.

Imparare dalla natura e provare a riprodurre sia pure in forma semplificata i suoi elaborati e complessi processi, sviluppatasi in milioni di anni di mutazioni genetiche, è la vera sfida delle nanotecnologie del futuro con importanti e dirette ricadute sulla medicina e sulle scienze della vita.

In un futuro non lontano sarà possibile sviluppare nano sensori capaci di identificare le parti del corpo umano in cui tessuti cellulari devono essere riparati; diventerà possibile somministrare farmaci in modo mirato e selettivo solo in quelle zone dell'organismo affette da una determinata patologia (per esempio distruggendo cellule cancerogene senza danneggiare quelle sane); si costruiranno macchine molecolari in grado di riparare tessuti e organi senza ricorrere alla chirurgia.

E via dicendo.

Naturalmente, alcuni di questi obiettivi suonano oggi fantastici e di difficile realizzazione, e qualcuno si domanderà se si arriverà mai a tanto. Come abbiamo detto in precedenza, prevedere il futuro è non solo un esercizio difficile, ma anche pericoloso.

Venti anni fa nessuno poteva nemmeno lontanamente prevedere la rivoluzione introdotta da internet, anche se le premesse erano già note ed esistenti, e oggi non potremmo più farne senza. Allo stesso modo, è molto difficile prevedere come sarà il mondo da qui a vent'anni.

Ci sono pochi dubbi sul fatto che le nanotecnologie siano uno dei campi da cui ci si aspettano i cambiamenti più profondi. Conoscerle meglio è quindi un modo per prepararsi a quello che ci aspetta.

Gianfranco Pacchioni

*(Ordinario di Chimica generale e inorganica presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali, dell'Università degli Studi Milano – Bicocca)*

#### Indicazioni bibliografiche

- G. Pacchioni, Quanto è piccolo il mondo. Sorprese e speranze dalle nanotecnologie, Zanichelli, Bologna 2008.
- D. Narducci, Cosa sono le nanotecnologie, Sironi, Milano 2008.

