



DAL C₆₀ AI PUNTI QUANTICI, NOBEL ALLE NANOTECNOLOGIE

Il premio Nobel per la Chimica 2023 alla scoperta dei punti quantici è solo un altro riconoscimento dell'importanza che le nanotecnologie hanno nella nostra vita. I punti quantici si aggiungono, infatti, ad altri Premi Nobel a materiali nanostrutturati come il C₆₀ (1996), il grafene (2010), le macchine molecolari (2016), senza dimenticare scoperte fondamentali premiate con il Nobel come il circuito integrato (2000) e il microscopio a scansione a effetto tunnel (1986).

Fu verso gli anni Settanta del Novecento che gli scienziati incominciarono a porsi la questione di come preparare piccoli aggregati di atomi o molecole [1]. Le proprietà della materia cambiano in modo sostanziale quando si passa da una particella di qualche microgrammo a un microaggregato di poche decine, centinaia, o migliaia di atomi. E anche queste proprietà, d'altra parte, sono completamente diverse da quelle degli atomi isolati. A quei tempi si sapeva che fenomeni quantistici sono associati a particelle di dimensioni estremamente ridotte, ma era una previsione impossibile da verificare: non esistevano metodi semplici per creare, osservare e manipolare

particelle così piccole tranne che all'interno di altri materiali che ne avrebbero però mascherato le proprietà.

Una delle prime domande che i ricercatori si posero all'epoca fu "quanti atomi sono necessari per passare da un piccolissimo aggregato con le sue peculiarità a un solido (o un liquido) vero e proprio"? Era un po' come chiedersi quante persone ci vogliono per fare un popolo: cento? mille? un milione? Oggi sappiamo che la risposta non è univoca, perché non tutte le proprietà di un nanoaggregato evolvono verso quelle del solido con lo stesso andamento e la stessa rapidità man mano che le dimensioni aumentano. Gli aggregati atomici ultrapiccoli sono spesso chia-

Cosa sono i punti quantici?

Sono nanoparticelle artificiali così piccole che le loro proprietà sono governate dalla meccanica quantistica. Queste proprietà includono l'emissione di luce: la lunghezza d'onda della luce che emettono dipende esclusivamente dalle dimensioni delle particelle. Gli elettroni nelle particelle più grandi hanno meno energia ed emettono luce rossa, mentre gli elettroni in particelle più piccole hanno più energia ed emettono luce blu. È possibile determinare con precisione il colore emesso dai punti quantici semplicemente controllandone le dimensioni. Ciò offre un enorme vantaggio rispetto all'uso di altri tipi di molecole fluorescenti, per le quali è necessario un nuovo tipo di molecola per ogni diverso colore. Ma controllando le dimensioni delle nanoparticelle, è anche possibile regolare i loro effetti elettrici, ottici e magnetici, nonché le proprietà fisiche come il punto di fusione o il modo in cui influenzano le reazioni chimiche.



mati con il termine inglese *cluster*, che indica un gruppetto di oggetti. I cluster contengono tipicamente da qualche atomo sino a qualche decina di atomi e costituiscono, dunque, una nuova fase di aggregazione della materia, con caratteristiche che non sono proprie né dello stato liquido o solido né di quello atomico. Quando invece si aggregano migliaia o decine di migliaia di atomi si entra in una nuova dimensione, quella di oggetti oggi noti come *punti quantici*, o *quantum dots*.

La storia di come sono stati prodotti e analizzati *clusters* e *quantum dots* è fondamentale per capire lo sviluppo delle moderne nanotecnologie. Le proprietà peculiari di questa nuova classe di materiali li rendono assai interessanti non soltanto dal punto di vista dei principi fisici e chimici generali, ma anche sul piano applicativo.

Avete mai avuto occasione di ammirare gli splendidi colori delle vetrate delle cattedrali del Duecento? E in particolare la brillantezza di certi colori come il rosso? Beh, tale colorazione è dovuta al fatto che nel vetro sono inglobate piccolissime particelle di oro che assorbono la luce in modo completamente diverso dall'oro metallico e producono la colorazione rosso rubino. Questi vetri sono sistemi colloidali e contengono quelli che oggi chiamiamo punti quantici, o *quantum dots*. I maestri vetrai del Medioevo avevano imparato a utilizzare sofisticate tecniche di preparazione dei vetri, mescolando sali o polvere d'oro all'impasto per ottenere l'effetto desiderato. Senza saperlo, usavano già una nanotecnologia.

La potenziale importanza dei micro o dei nanoaggregati era stata intravista già nel Seicento dal grande chimico inglese Robert Boyle. Neppure lui conosceva il segreto delle particelle d'oro nelle vetrate, ma nel suo *Sceptical Chymist* del 1661 parlava già di «minuscole masse o aggregati, difficili da scindersi nelle particelle costitutive» [2].

Per mettere insieme alcuni atomi e formare un cluster bisogna prima «smontare» la materia e separare gli atomi gli uni dagli altri. I primi tentativi sperimentali di produrre cluster utilizzavano litio e altri metalli alcalini, per via della loro facile evaporazione. Evaporare un metallo equivale, infatti, a separarlo in atomi che vanno a formare un gas. Il problema diventa poi quello di far ricombinare soltanto un numero piccolo di questi atomi ed evitare che i cluster si fondano tra di loro dando luogo a

particelle più grandi. Vari tentativi fatti verso la fine degli anni Settanta avevano prodotto risultati poco soddisfacenti.

Agli inizi degli anni Ottanta ci fu la svolta. Richard Smalley, della Rice University in Texas, inventò un complesso apparato sperimentale che fa espandere un gas di atomi a velocità supersonica attraverso un forellino molto piccolo, provocando il raffreddamento rapido del gas e la formazione di aggregati di varie dimensioni: da due, tre, quattro atomi a cluster via via più grandi, sino a dimensioni di decine o centinaia di atomi. Non solo: grazie a quella tecnica innovativa, divenne possibile determinare anche l'abbondanza dei cluster prodotti e, quindi, la loro stabilità.

Questo risultato fu poi alla base di una delle più importanti scoperte in campo nanotecnologico del secolo scorso [3]: parliamo del C_{60} , un aggregato di carbonio molto speciale, precursore di altre forme di nanocarbonio scoperte in seguito, come i nanotubi negli anni Novanta del Novecento [4], e il grafene all'inizio di questo secolo [5]. Queste scoperte hanno aperto la via verso l'ampio utilizzo di queste nuove forme di carbonio nanostrutturato che vanno ad aggiungersi a quelle ben note del diamante e della grafite. Non a caso sono state premiate con il Nobel a Curl, Kroto e Smalley nel 1996 per la scoperta del fullerene, o C_{60} , e a Geim e Novoselov per quella del grafene, nel 2010.

Lo studio degli aggregati di pochi atomi suscitò subito grande interesse e, sia pure con difficoltà, gli esperimenti di Smalley consentirono di produrre nuovi oggetti di dimensioni nanometriche e di osservarne le proprietà. Emerse subito anche un'altra particolarità: il mondo dei cluster non obbedisce alle leggi classiche della fisica; le loro proprietà possono essere spiegate soltanto con la *teoria quantistica* della materia, cioè usando la famosa equazione formulata nel 1927 dal fisico austriaco Erwin Schrödinger.

La scoperta di Smalley, Kroto e collaboratori sarebbe rimasta molto probabilmente una chicca per iniziati, se non fosse stato per un altro balzo in avanti. L'apparato di Smalley, infatti, produceva quantità minuscole di materiale, tali da consentire ben pochi esperimenti, oltre alla misura della stabilità relativa, e assolutamente inadatte per qualsiasi utilizzo pratico del nuovo materiale. Per non parla-

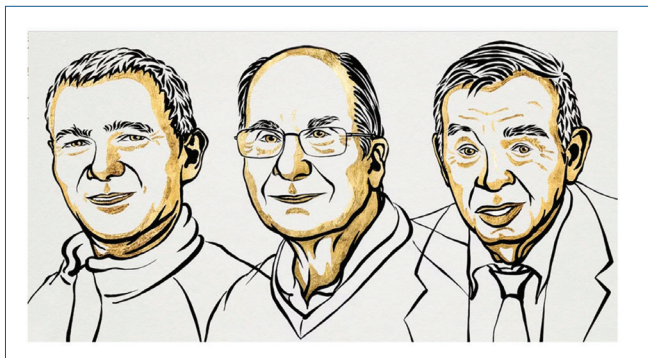


Fig. 1 - I vincitori del Premio Nobel 2023 per la Chimica: Moungi G. Bawendi, Louis E. Brus, Alexei I. Ekimov

re del costo delle strumentazioni, talmente elevato che solo pochissimi laboratori al mondo erano in grado di produrre e studiare il C_{60} . Agli inizi del 1990 Wolfgang Krätschmer, un chimico tedesco, insieme al suo collaboratore Kostas Fostiropoulos e a Donald Huffman dell'Università di Tucson in Arizona, pubblicarono sulla rivista *Chemical Physics Letters* un lavoro dal titolo «Spettri di assorbimento infrarossi e ultravioletti di polvere di carbonio prodotta in laboratorio: evidenza della presenza di C_{60} » [6]. Utilizzando un semplice arco voltaico prodotto da una scarica tra due elettrodi di carbonio, Krätschmer ottenne un sottile strato di materiale in polvere, il cui spettro infrarosso mostrava picchi interpretabili come dovuti alla presenza di C_{60} . In altre parole, usando una tecnica semplice e disponibile in ogni laboratorio e un po' di grafite, era possibile produrre C_{60} in quantità apprezzabili, milligrammi, grammi o anche più. Si trattava di una scoperta importantissima, che permetteva il passaggio da una

forma di materia esotica e a disposizione di pochi a una nuova molecola facilmente ottenibile a (relativamente) basso costo. Con la scoperta della nuova tecnica di sintesi prendeva il via una vera e propria corsa verso lo studio delle proprietà, delle caratteristiche e delle applicazioni potenziali dei fullereni. È importante capire questo passaggio per comprendere le ragioni che hanno portato al premio Nobel per la chimica del 2023, Fig. 1 [https://www.nobelprize.org/uploads/2023/10/advanced-chemistryprize2023.pdf]. Infatti, negli stessi anni in cui Smalley e Kroto scoprivano l'esistenza dei fullereni, Alexei I. Ekimov e Louis E. Brus, vincitori del Nobel per la Chimica del 2023 insieme a Moungi G. Bawendi, facevano progressi fondamentali nello sviluppo di metodi per sintetizzare punti quantici [7]. I punti quantici, a volte chiamati atomi artificiali, sono nanocristalli in silicio e altri materiali semiconduttori di pochi nanometri di grandezza, abbastanza piccoli da mostrare proprietà quantistiche proprio come fanno i singoli atomi, anche se sono da centinaia a poche migliaia di volte la dimensione atomica. Sono, quindi, molto più grandi dei cluster, ma ancora non hanno le proprietà dei materiali massivi. Ad esempio, poiché gli elettroni possono essere intrappolati in determinati livelli di energia al loro interno, i nanocristalli possono emettere solo determinate lunghezze d'onda della luce. Controllando le dimensioni delle particelle, è possibile programmare esattamente la lunghezza d'onda della luce che i punti quantici emetteranno se opportunamente stimolati. Il giorno dell'annuncio del Premio Nobel, Johan Oqvist, presidente del

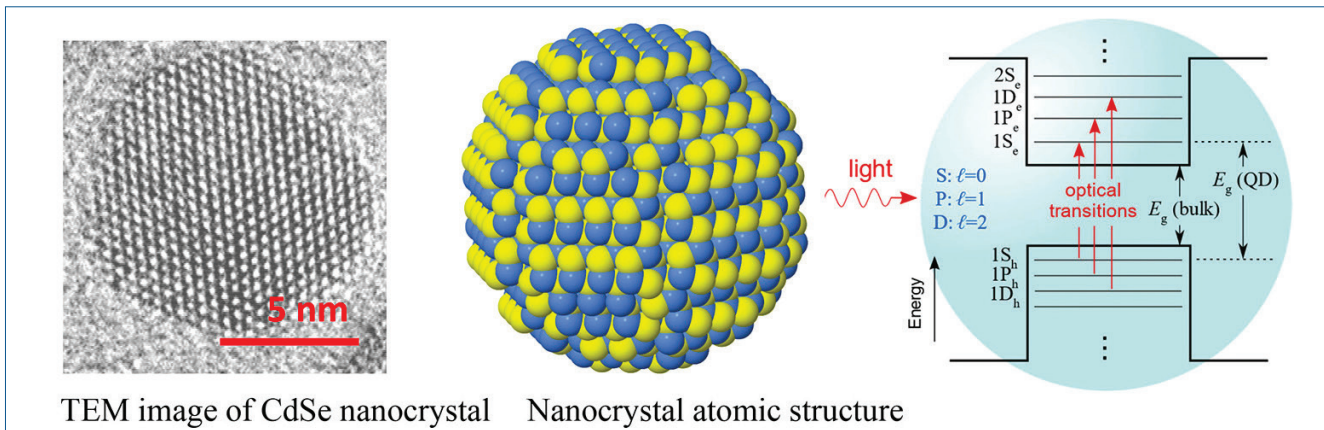


Fig. 2 - Sinistra: immagine al microscopio elettronico a trasmissione di un nanocristallo di CdSe. Centro: Struttura atomica di un nanocristallo. Destra: stati elettronici in un punto quantico. Riprodotto da [7]



Comitato Nobel per la Chimica, ha mostrato una serie di beute, ognuna contenente un liquido di un colore diverso. Le beute contenevano soluzioni liquide di punti quantici di pochi milionesimi di millimetro di dimensioni. In sostanza, la dimensione di un punto quantico ne determina il colore. Le particelle più piccole emettono luce blu, mentre quelle più grandi emettono nel giallo e nel rosso. Un passo fondamentale nella messa a punto dei quantum dots, che ancora non si chiamavano così, avvenne nel 1981 alla S.I. Vavilov State Optical Institute in Unione Sovietica quando Alexei Ekimov fece un'importante osservazione [8-10]. Mentre aggiungeva CuCl a un vetro, scoprì che il colore del vetro dipendeva interamente dalle dimensioni delle particelle aggiunte. Ekimov riconobbe subito che gli effetti quantistici erano la spiegazione del fenomeno (Fig. 2). Due anni dopo Luis Brus ai Bell Labs stava conducendo esperimenti sull'uso della luce per guidare le reazioni chimiche. Brus (ora alla Columbia University) notò che le dimensioni delle nanoparticelle influenzano le loro proprietà ottiche anche quando si trovano in sospensione in una soluzione liquida [11-13]. La bibliografia dei primi lavori di Brus e collaboratori indica che il suo team non era a conoscenza della scoperta dei punti quantici semiconduttori in una matrice vetrosa fatta da Ekimov due anni prima in quella che allora era l'URSS. La potenziale utilità di tali particelle fu subito compresa da chi si occupava di optoelettronica e i ricercatori cominciarono a riferirsi a questi oggetti come a "punti quantici", usando un termine coniato da Mark Reed dell'Università di Yale. Per il decennio successivo, i chimici hanno lavorato duramente per controllare con precisione dimensioni e qualità di queste particelle. E si arriva così al 1993, quando Mounji Bawendi e il suo team del Massachusetts Institute of Technology svilupparono un metodo per produrre punti quantici con una qualità molto superiore rispetto a quanto possibile all'epoca [14]. In particolare, misero a punto un metodo per far crescere i nanocristalli istantaneamente iniettando dei precursori chimici in un solvente molto caldo.

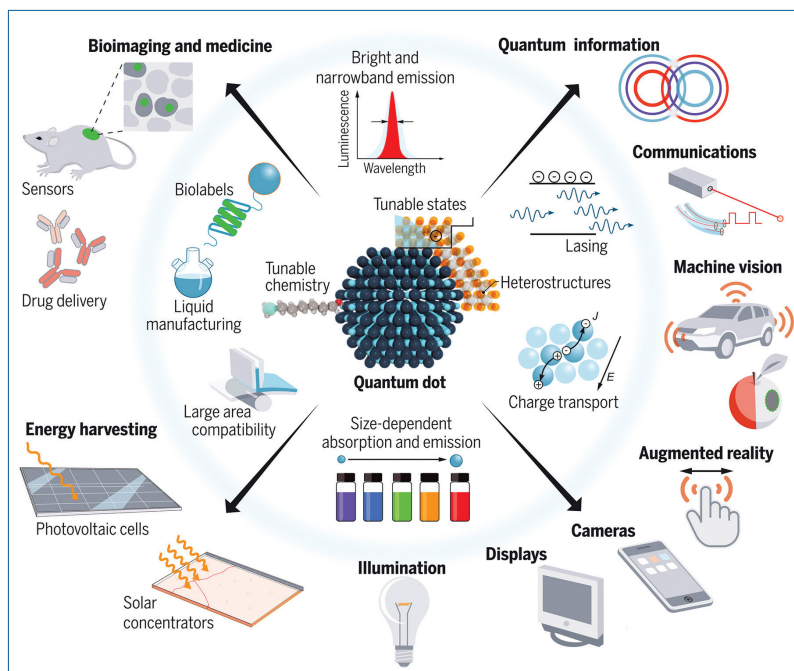


Fig. 3 - I punti quantici presentano proprietà ottiche, elettriche, chimiche e fisiche che possono essere modificate a piacimento. Questo apre a una vasta gamma di possibili applicazioni che vanno dalla cattura di energia solare, all'illuminazione, dai display, alle fotocamere, dai sensori, ad applicazioni in biologia e in medicina. Riprodotto da [15]

Abbassando bruscamente la temperatura del solvente diveniva possibile interrompere la crescita dei cristalli, creando "germi" cristallini infinitesimali. Riscaldando lentamente la soluzione, era poi possibile determinare l'ulteriore crescita dei nanocristalli. Il metodo produceva in modo efficace nanocristalli delle dimensioni desiderate e poteva essere applicato a vari sistemi.

In qualche misura le storie dello sviluppo della ricerca nel campo dei cluster e dei quantum dots, pur avendo seguito strade parallele e separate, presentano diversi punti di contatto. Il principale è che alla scoperta fondamentale di un nuovo stato di aggregazione della materia su scala nanometrica, basata su strumentazioni e tecnologie spesso molto sofisticate, è seguita la messa a punto di metodi di sintesi e preparazione semplici, controllabili e accessibili, aprendo così la strada allo sfruttamento pratico di queste scoperte. I metodi di preparazione possono essere molto diversi tra di loro: abbiamo visto come la procedura per preparare quantità macroscopiche di C_{60} messo a punto da Krätschmer era di tipo fisico, mentre lo sviluppo dei punti quantici segue una tipica via di sintesi chimica in fase liquida.

Le applicazioni dei punti quantici sono molteplici [15] (Fig. 3). Oggi si possono usare come marcatori fluorescenti in esperimenti biologici e in diagnostica medica. Finora questa funzione era stata affidata a molecole fluorescenti capaci di legarsi a un anticorpo e marcare così singole cellule: se opportunamente stimolate, le molecole emettono un segnale luminoso che permette di identificare le cellule marcate. Un problema con le molecole fluorescenti è che «si spengono» rapidamente, nel giro di uno o due minuti. I punti quantici, in questo caso di seleniuro di gallio, oltre a essere più luminosi, emettono per tempi molto più lunghi.

Le applicazioni di maggior successo dei punti quantici sono sicuramente nell'illuminazione e nella costruzione degli schermi televisivi. Le normali lampade a incandescenza sono state sostituite da quelle basate su diodi emettitori di luce (LED, da *light emitting diode*) costituiti, appunto, da punti quantici. E da qualche anno ormai tutti i prodotti commerciali, come i televisori LCD con il marchio QLED, utilizzano punti quantici di dimensioni da 2 a 10 nanometri come particelle foto-attive che generano impulsi luminosi (QLED sta proprio per LED a *quantum dot*, o punto quantico). Gli schermi a punti quantici, infatti, sono in grado di visualizzare una gamma di colori più ampia, e alcuni si avvicinano alla gamma completa. Con la creazione degli «atomi artificiali» si è realizzato qualcosa di simile al sogno degli antichi alchimisti. Per questi visionari un po' pazzi (che anticiparono però numerosi sviluppi della chimica) esisteva una sola sostanza preziosa, l'oro, e l'obiettivo era trasmutare ogni altro elemento nel raro metallo. Oggi però sappiamo che l'oro non è il metallo più prezioso: ci sono molte sostanze di valore ben maggiore. E imparare a trasformare la materia per farla funzionare in modi nuovi, sostenibili e utili può essere più importante - e persino più interessante economicamente - che non trasformare i metalli in oro. La chiave sta nel progettare e creare nanomateriali di elevato valore aggiunto, e in questo campo le nanotecnologie possono giocare un ruolo fondamentale. Il Nobel a Bawendi, Brus, e Ekimov fa quindi seguito a quelli sul circuito integrato, sul microscopio a scansione a effetto tunnel, alle macchine molecolari, oltre alle già citate scoperte dei fullereni e del grafene. È un altro riconoscimento a questo settore della scienza moderna che ha già

prodotto rivoluzioni profonde (a partire dalla miniaturizzazione dei transistor e quindi a internet, allo smartphone e all'intelligenza artificiale) e che promette di portarne molte altre nel prossimo futuro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Pacchioni, *Materiali fantastici e come crearli*, Zanichelli, Bologna, 2023.
- [2] R. Boyle, *The Sceptical Chymist*, 1661.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath *et al.*, *Nature*, 1985, **318**, 162.
- [4] S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56.
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim *et al.*, *Science*, 2004, **306**, 666.
- [6] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170**, 167.
- [7] A.L. Efros, L.E. Brus, *ACS Nano*, 2021, **15**, 6192.
- [8] A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko, V. Tsekhomskii, *Sov. Glass Phys. Chem.*, 1980, **6**, 511.
- [9] V.V. Golubkov, A.I. Ekimov *et al.*, *Fizika i Khimiya Stekla*, 1980, **7**, 397.
- [10] A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko, *JETP Lett.*, 1981, **34**, 345.
- [11] R. Rossetti, S. Nakahara, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 1983, **79**, 1086.
- [12] R. Rossetti, J.L. Ellison *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4464.
- [13] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 5566.
- [14] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8706.
- [15] F.P. García de Arquer, D.V. Talapin *et al.*, *Science*, 2021, **373**, eaaz8541, DOI: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aaz8541>

From C₆₀ to Quantum Dots, Nobel to Nanotechnology

The 2023 Nobel Prize in Chemistry for the discovery of quantum dots is just another recognition of the importance that nanotechnology has in our lives. In fact, quantum dots join other Nobel Prizes for nanostructured materials such as C₆₀ (1996), graphene (2010), or molecular machines (2016), without forgetting fundamental discoveries awarded with the Nobel such as the integrated circuit (2000) and the scanning tunneling microscope (1986).