

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

**Tesi di dottorato in Ingegneria dei Materiali
e delle Strutture**

XXI° Ciclo

**Controllo della forma di nano strutture metalliche
disperse in polimero**

Coordinatore Dottorato
Prof. D. Acierno

Tutor
Dott. G. Carotenuto

Dottorando
Giorgio Cardone

Indice

Abstract	3
Introduzione	6
Capitolo 1	
1.1 Caratterizzazione dei clusters mediante spettroscopia ottica	12
1.2-Proprietà ottiche delle nanoparticelle metalliche: influenza della dimensione, forma e matrice dielettrica.	20
1.2.1-Dipendenza delle proprietà ottiche dalla geometria delle nano particelle	21
1.2.2-Metodi elettrodinamici per particelle non sferiche	25
1.2.2.1-Metodo DDA (discrete dipole approximation)	26
1.2.3-Effetto del mezzo dielettrico (dielectric environment)	29
Capitolo 2.	
2.1 Diagramma di Lamer	30
2.2 Cinetica di crescita	33
2.3 Crescita dei nuclei	39
2.4 Descrizione dei modelli cinetici di crescita	44
2.5 Manipolazione e controllo della geometria dei nanocristalli	48
2.6-Effetto della matrice polimerica nella nucleazione e crescita di nano particelle	53
Capitolo 3	
3.1 Attività sperimentale	58
3.2 Cenni sulla chimica dei Mercaptidi	62
3.3 Materiali e Metodi	66
3.3.1 Polistirene (PS)	66
3.3.2 Alcool polivinilico (pVA)	67
3.3.3 Polimetilmetacrilato (PMMA)	68
3.3.4 Polivinilacetato (PVAc)	69
3.3.5 Preparazione delle blend polimero-mercaptide e loro trattamento termico	71

3.4 Caratterizzazione morfologico-strutturale	75
3.4.1 Diffrattometria a raggi X	75
3.4.2-Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM)	78
3.4.3-Microscopia a forza atomica	79
Capitolo 4	82
4.1 Risultati Sperimentali e Discussione-Introduzione	82
4.2-Caratterizzazione XRD del mercaptide di oro	82
4.3-Caratterizzazione termica del mercaptide di oro	83
4.4-Caratterizzazione termica delle matrici polimeriche utilizzate	85
4.5 Caratterizzazione XRD dei nano compositi	89
4.6- Caratterizzazione TEM dei nano compositi	93
4.6.1-Caratterizzazione TEM del nano composito Au/PS	94
4.6.2-Caratterizzazione TEM del nano composito Au/pVA	96
4.6.3-Caratterizzazione TEM del nano composito Au/pVAc	98
4.6.3.1- Caratterizzazione AFM del nano composito Au/pVAc	101
4.6.4-Caratterizzazione TEM del nano composito Au/PMMA	103
4.7.Caratterizzazione ottica	108
4.7.1-Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis. del nanocomposito Au/PVAc-	109
4.7.2-Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis. del nanocomposito Au/PS	112
4.7.3-Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis. del nanocomposito Au/pVA	113
4.7.4-Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis. del nanocomposito Au/PMMA	116
4.8.Modello teorico di previsione del plasmon di risonanza per nanoparticelle di forma triangolare	116
4.8.1-Modello matematico	117
4.8.2-Studi di risonanza	119
4.8.3-Modello numerico	120
4.8.4-Modellazione matematica dei dati sperimentali	122
Conclusioni	127
Ringraziamenti	130
Bibliografia	131

Abstract

Twenty-first century's technology requires the devices miniaturization at nano scale where their ultimate performance is dramatically enhanced. This raises many issues regarding new materials development for achieving specific functionality and selectivity.

Nanophase and nanostructured materials, among the newest branches of materials research, are attracting a great deal of attention because of their potential applications in areas such as electronics [1], optics [2] (i.e polarizers, light-stable colour filters, optical sensors, optical data communication and optical data storage), catalysis [3], ceramics [4], magnetic data storage [5, 6] biomedicine [7], nanocomposites.

Nanocomposites are of particular interest as they combine the properties of two or more different materials with the possibility of possessing novel mechanical, electronic or chemical behaviour.

The unique properties and the improved performances of nanocomposites depend on particle size, surface structure, interparticle interactions, cristallinity, environment and shape. Understanding their interplay and the possibility to control their interdependence is an important step in designing innovative cost-effective devices with improved chemical and physical properties, surface plasmon resonance, luminescence, superparamagnetism, for instance.

Nanoparticles size-control has represented the first way to achieve specific physical characteristics, but also shape-control can be used for the same purpose. In the last decades, such topic has represented a great challenge for researchers working in the area of nanoscience, but shape-control is quite difficult to obtain and it has been achieved, in most of the cases, with solution-chemistry routes based on the use of adequate capping agents [8].

The main purpose of this work was to study the synthesis of shape and size controlled gold nanoparticles in order to fine tune their optical properties.

Gold nanoparticles have been obtained following a bottom up approach and developing a novel *in situ* chemical route based on thermal decomposition, under isothermal conditions, of Au(I) dodecyl-mercaptide (i.e. AuSC₁₂H₂₅) dissolved in different polymeric matrices.

In fact, some polymers are capable of differentiating between crystal planes and exhibit different absorption affinities to these more acidic planes thanks to their chelant features

Once absorbed on the particles surface, the polymer prevents the growth along the direction perpendicular to the interface so that the growth proceeds in other directions. Furthermore the steric repulsion between the polymer layers surrounding the particle, balances particle-particle ubiquitous, attractive van der Waals interactions, preventing of the particles flocculation.

In this work four different polymers (poly(vinyl acetate), poly-styrene, polyvinyl alcohol and polymethylmetacrylate) have been exploited, studying their influence on the final shape and size of the gold nanoparticles generated inside.

In the first chapter the Mie's theory about the extinction coefficient of spherical nanoparticles is presented; at the same time a review about the most important mathematical methods to evaluate the extinction for non spherical particles is given.

The chapter one includes a brief description of nanocomposites and nanoparticles importance in technology.

In the chapter two the theory of Lamer about nanoparticles nucleation and growth is mentioned.

The chapter three deals with the experimental section: the synthesis of precursors used to obtain nanoparticles and the preparation of the precursor-polymeric matrix is presented.

It is showed how to control the annealing process parameters (i.e.time and temperature) of the blends showing how the use of different polymeric matrices combined with process parameters control drives to distinct final nanoparticles shape and size.

The chapter four shows the physical, calorimetric and morphological characterization of the obtained nanocomposites by TEM and AFM: also an UV-vis absorbance analysis of the nanocomposites has been carried out to show the ability to tune the nanoparticles optical properties according to their shape and size.

A comparison between experimental and theoretical data has been proposed exploiting a mathematical model intentionally developed to study non spherical nanoparticles plasmonic resonance.

Introduzione

Recentemente è stata prestata enorme attenzione scientifica nonché tecnologica e commerciale a sistemi nanostrutturati, in risposta alla sempre più impellente esigenza di disporre di nuovi materiali funzionali dotati di proprietà peculiari a seconda dell'obiettivo applicativo da raggiungere. Il controllo preciso e la manipolazione dei singoli atomi hanno infatti reso possibile la realizzazione di strutture artificiali di dimensioni nanometriche con nuove proprietà estremamente interessanti: le nanostrutture rappresentano la frontiera del progresso della tecnologia dei materiali.

Una nanostruttura è costituita da un insieme di atomi le cui dimensioni in una, due o tre direzioni sono dell'ordine di grandezza del nanometro. [9]

In tale contesto una nuova generazione di materiali avanzati è costituita da sistemi solidi multifasici metallo-polimero, in cui una delle fasi è costituita da nanostrutture, generalmente di natura metallica o semiconduttiva, introdotte in una matrice polimerica.[8]

Detta classe di materiali suscita particolare interesse in quanto ciascuna fase, ha una funzionalità specifica e le proprietà complessive del materiale derivano dalla combinazione di esse, con tutti i vantaggi applicativi che la possibilità di progettare e modulare, in maniera pressoché illimitata, le proprietà del materiale, comporta.

Alcune interessanti proprietà di tali materiali derivano dall'incremento della superficie d'interfaccia relativamente al volume che li caratterizza [10,11]: essa, ha proprietà diverse da quelle del inner phase del materiale e quindi, un suo incremento influirà notevolmente sulle proprietà chimico-fisiche del materiale stesso.

Quando si riducono le dimensioni, fino a raggiungere quelle tipiche nanometriche dei cosiddetti clusters infatti, le proprietà magnetiche ed elettriche oltre che quelle ottiche

cambiano radicalmente: a causa del basso numero di atomi presenti nel cluster medesimo e del suo volume ridotto, nella struttura elettronica si manifesta una discretizzazione dei livelli energetici che dipende dalle dimensioni del cluster, fenomeno denominato **"quantum size effect"** [12] dal quale dipenderanno caratteristiche del tutto nuove e differenti da quelle tipiche del materiale di dimensioni ordinarie.

Esistono a riguardo, numeri minimi di molecole che garantiscono il comportamento molecular-like delle particelle; tali numeri "magici" di nuclearità sono: 13, 55, 147, 309, 561. Tipicamente cluster metallici composti da 13 atomi, a temperatura ambiente, si comportano da non metalli, mentre le proprietà chimico-fisiche dei metalli bulk vengono riacquistate da cluster composti da 309 atomi. [13]

Conviene ricordare che le prime testimonianze riguardanti l'utilizzo di nano particelle di metalliche risalgono all'antica Roma, anche se la natura ed i meccanismi chimico-fisici che ne regolano le proprietà rimasero assolutamente sconosciuti finché Faraday non ne affrontò lo studio sistematico nel XIX secolo.

Fu tuttavia l'avvento della microscopia a risoluzione sub-nanometrica e la convinzione visionaria delle enormi potenzialità delle nano strutture di Feynman, (celeberrima la sua conferenza nel 1959, nella quale dichiarò: "There is a plenty of rooms at the bottom"), che decretarono ufficialmente l'inizio dell'era delle nano strutture ed il conseguente immenso interesse da parte della comunità scientifica: si pensi che nel solo 2002, ad esempio, furono pubblicati più di 5000 articoli concernenti tematiche legate al nano mondo! [14]

Una varietà di metalli nobili, oro ed argento in particolare, e semiconduttori, quando ridotti a sistemi costituiti da poche decine di atomi sottoposti a radiazione ad alta energia (i.e. radiazioni nella regione dell' ultravioletto UV) mostrano proprietà di fotoluminescenza ed assorbimento, ovvero sono capaci di emettere (assorbire) intensa luce colorata [15,16]. Tali risultati candidano tali materiali a sostituire ad esempio, i convenzionali fluorofluori organici, garantendo maggiore stabilità di emissione, eccellente purezza del colore, lunghezze di emissione ed assorbimento modulabili, solubilità in diversi solventi (alta processabilità), snellezza tecnologica per la realizzazione di dispositivi di elevate prestazioni. Tra gli innumerevoli campi di utilizzo e dispositivi realizzati con nanostrutture ricordiamo:

Dispersioni in matrici dielettriche: schermi per microonde; schermi per raggi-X trasparenti; plastiche ignifughe; biosensori; biosonde; dispositivi magneto-ottici ed elettro-ottici; filtri ottici; guide d'onda; materiali ad indice di rifrazione ultra basso/elevato; materiali antistatici; dispositivi ottici non lineari; polarizzatori ottici; membrane catalitiche; convertitori foto-termici; materiali fotoluminescenti; vernici antiradar; sensori ottici.

Sospensioni colloidali: fluidi magnetici; paste ed inchiostri conduttori; inchiostri magnetici; nuovi catalizzatori; liquidi di raffreddamento magnetici; agenti di contrasto per NMR, traccianti citochimici.

Super-reticoli 2D-3D: supporti di registrazione magnetici ad alta densità; sensori; reticoli di diffrazione.

Dispositivi per nano-elettronica: sensori magneto-resistivi; transistor a singolo elettrone.

La figura 1 ad esempio, mostra un dispositivo recentemente realizzato dai ricercatori della Stanford University: la bowtie nanoantenna [17]: costituita da due nanotriangoli in oro, di lato pari a 75 nanometri e posizionati in modo che una delle punte di un triangolo sia prossima vicina alla punta dell'altro, opera come un'antenna ma, invece di amplificare onde radio, trae energia da un fascio di luce NIR di 830 nanometri costringendone il passaggio attraverso la gap che separa i triangoli larga 20 nanometri: ciò produce un'amplificazione del segnale che si mostra centinaia di volte più intenso dell'onda che lo ha generato: il dispositivo potrebbe garantire la possibilità di osservare e ottenere immagini ad alta risoluzione di oggetti *nano-sized* come una molecola di DNA o nanotubi, altrimenti inosservabili con i microscopi attualmente disponibili.

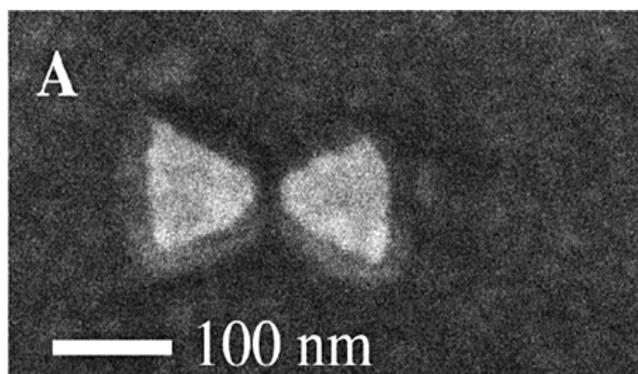


Fig.1-bowtie nano antenna

Si è detto che i nanocompositi metallo-polimero sono costituiti da una matrice polimerica continua nella quale sono disperse nanoparticelle. È di fondamentale importanza notare che le proprietà funzionali del materiale dipendono dalla microstruttura della fase dispersa (composizione, forma e dimensioni) e dalla organizzazione spaziale all'interno della matrice polimerica [18], nonché dalle proprietà chimico-fisiche della matrice polimerica stessa.

Per quel che riguarda l'organizzazione spaziale delle particelle (guest-phase) nella matrice polimerica (host-phase) è necessario distinguere tra dispersione e distribuzione: la distribuzione descrive l'omogeneità spaziale di particelle nel campione, mentre la dispersione ne descrive il livello di agglomerazione (presenza di aggregati).

Particolare rilevanza tecnologica viene data alla realizzazione in situ dei nanocompositi metallo-polimero: l'ottenimento di una soluzione solida di polimero e un precursore organometallico viene seguita generalmente da un trattamento termico grazie al quale avviene la nucleazione e crescita dei clusters in seno alla matrice polimerica: tale tipo di approccio permette di ottenere vantaggi dal punto di vista della processabilità; inoltre fenomeni di agglomerazione tipici delle particelle 'nude' vengono fortemente limitati. Se è vero inoltre che le proprietà della matrice polimerica entro la quale avviene la nucleazione e la crescita dei clusters sono funzionali alla modulazione della dimensione e forma delle particelle, è altresì vero che tale possibilità comporta la necessità di comprendere e gestire un nutrito numero di fenomeni legati essenzialmente alle interazioni polimero-particelle, che rimangono poco chiari e pertanto oggetto di studio.

Da quanto detto emerge che il controllo delle proprietà delle nanoparticelle diventa una necessità assoluta per un'adeguata progettazione del nanocomposito.

I parametri essenziali attraverso il monitoraggio e la modifica dei quali è possibile progettare ad hoc un sistema metallo-polimero sono: [19]

- condizioni e metodologie di preparazione del nanocomposito
- la scelta del solvente, che interagisce con la superficie delle nanoparticelle
- l'eventuale effetto passivante del polimero
- le concentrazioni e il rapporto tra ammontare di polimero e quello di precursore
- la temperatura

- il tipo di precursore metallico da introdurre nella matrice polimerica, tenendo conto che in alcuni casi l'ammontare di precursore in relazione ai gruppi laterali del polimero può influenzare non solo la dimensione media delle nanoparticelle generate ma anche la loro forma.

Infatti il grado di idrofobicità e gli effetti sterici possono governare la diffusione del precursore nonché la possibilità di interazione con le catene polimeriche della matrice: ad esempio un alto grado di idrofobicità garantisce maggiori possibilità di interazione precursore-polimero.[20]

La scelta del polimero da utilizzare come matrice in cui rendere possibile la nucleazione e crescita delle nanoparticelle è di importanza cruciale. Molti infatti sono i parametri che possono essere utilizzate per il controllo delle caratteristiche delle nanoparticelle: peso molecolare, lunghezza della catena e gruppi laterali, caratteristiche chelanti, proprietà di ingombro sterico. Inoltre la matrice polimerica stabilizza le dispersioni colloidali prevenendo fenomeni di aggregazione delle nanoparticelle, le protegge dalla deattivazione, ne favorisce la processabilità tecnologica migliorando proprietà come la solubilità e stabilità termica.

Il peso molecolare del polimero può controllare il grado di aggregazione delle particelle colloidali formate: tuttavia pesi molecolari troppo alti originano agglomerazione delle nanoparticelle in quanto favoriscono il bridging che può originarsi tra particelle vicine.

Il peso molecolare infine è responsabile della diffusione delle particelle in seno al polimero essendo essa dipendente dalla viscosità: alte viscosità possono controllare la crescita delle particelle favorendo in alcuni casi la crescita di cristalli singoli.

Proprietà templanti e reazioni di crosslinking limitano e dirigono la crescita delle particelle talvolta originando particelle di forme diverse da quella sferica: effetti dello stesso tipo si osservano con polimeri con gruppi laterali particolarmente affini dal punto di vista chimico alle superfici dei clusters in crescita: inoltre i gruppi laterali potrebbero fungere da centri di nucleazione mentre il backbone del polimero, generalmente anfifilico, governa le proprietà di stabilità delle particelle colloidali originatosi. [21]

In tale ambito i polimeri maggiormente utilizzati sono l'acido polimetacrilico, polipropilene, polivinil pirrolidone PVP, polistirene PS, polimetilmetacrilato PMMA, polivinilcloruro PVC, polietilenglicole PEG, policarbonato PC, polivinilacetato PVAc, polivinil alcool PVA.

Il fascino delle tematiche di cui sopra, hanno dato spunto per il progetto di ricerca, i cui

risultati ed osservazioni vengono riportati in questo lavoro di tesi: si è data enfasi in particolare a sistemi metallo-polimero, nella fattispecie particelle di oro ottenute in situ in varie matrici polimeriche, viste le innumerevoli opportunità applicative che essi offrono. Il progetto e le procedure sperimentali seguite hanno tenuto in particolare considerazione la snellezza tecnologica e l'applicabilità industriale dei prodotti ottenuti. Partendo dalla sintesi di un precursore organometallico, è stato facilmente possibile ottenere blend polimeriche per solution casting: un trattamento di annealing termico, in condizioni di temperatura costante ha permesso l'ottenimento di nano strutture in situ, dalle proprietà fisico-chimiche modulabili mediante scelta del polimero appropriato ed oculata regolazione dei parametri di processo.

I campioni ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico strutturale mediante microscopia elettronica a trasmissione ed analisi XRD; la compatibilità chimico fisica dei materiali utilizzati, è stata verificata mediante analisi calorimetrica (TGA, DSC). L'analisi spettrofotometrica UV-visibile ha permesso di verificare la modulabilità delle proprietà ottiche dell'oro nano strutturato: infine è stato proposto un modello matematico di previsione e studio delle proprietà ottiche di nano particelle di qualsivoglia geometria. [22].

Capitolo 1

1.1-Caratterizzazione dei clusters mediante spettroscopia ottica

I *nanocluster* presentano delle interessanti caratteristiche ottiche ed elettroniche che sono determinate dalle dimensioni, dalla forma, dallo stato di aggregazione e dalla composizione degli atomi che li compongono. I *cluster* metallici, in particolare, sono caratterizzati da assorbimenti molto intensi nella regione dell' UV-Vis-NIR da cui deriva spesso una intensa colorazione. Tale fenomeno, determinato essenzialmente da quattro fattori (densità elettronica, massa effettiva degli elettroni, forma e dimensione della distribuzione di carica), è da attribuirsi alle interazioni tra la radiazione elettromagnetica incidente e gli elettroni della banda di conduzione che, per determinate lunghezze d'onda della radiazione elettromagnetica, entrano in risonanza con la stessa determinando un assorbimento della radiazione. Queste particolari frequenze di risonanza sono dette *plasmoni di superficie*, da non confondere con l'eccitazione plasmonica, da riferirsi invece, ai metalli bulk. Una rappresentazione schematica del processo è mostrata nella figura seguente:

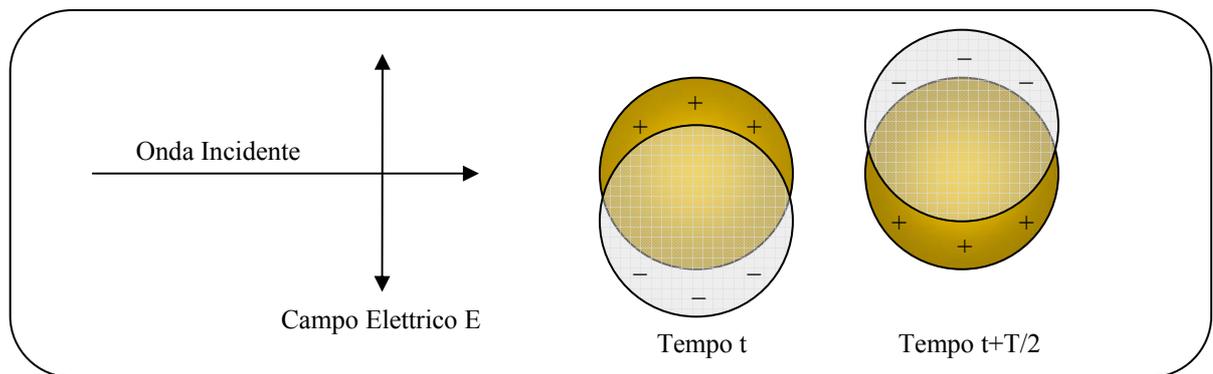


Fig.1.1-Interazione degli elettroni con la radiazione elettromagnetica

La figura mostra l'eccitazione di un plasmone di superficie causata da un'onda incidente di frequenza $f = 1/T$. Ogni metallo in forma nanometrica presenta un plasmone caratteristico il quale è utilizzabile come una vera e propria impronta digitale dell'elemento. Purtroppo però, il calcolo delle frequenze di risonanza, riferito allo studio della struttura elettronica degli elementi, spesso si rivela di difficile computo, in quanto, elementi quali oro ed argento ad esempio, mostrano una struttura elettronica influenzata anche dagli elettroni degli orbitali d.

Tuttavia, non è difficile relazionare la frequenza plasmonica alla costante dielettrica di un elemento, proprietà questa, molto semplice da ottenere sperimentalmente, in quanto calcolabile in funzione della lunghezza d'onda del materiale bulk.

In tal senso, l'analisi quantitativa degli assorbimenti plasmonici è stata sviluppata da Mie nel 1908. Il modello più semplice si ottiene assumendo di essere in regime *quasi-statico* (effetti elettrodinamici trascurabili), ovvero assumendo che il rapporto tra il raggio del cluster e la lunghezza d'onda incidente sia molto minore dell'unità ($R/\lambda \ll 1$). In tale ipotesi risultano trascurabili le risonanze multipolari e tutta la trattazione può essere sviluppata considerando le sole risonanze dipolari, ovvero le oscillazioni collettive degli elettroni di conduzione. In generale gli spettri di assorbimento vengono significativamente complicati da interazioni tra i cluster (aggregazione), interazione con il mezzo circostante, eventuale distribuzione di forma e dimensioni. Pertanto, in una trattazione semplificata, si assumono le seguenti ipotesi:

- 1 Regime quasi statico ($R/\lambda \ll 1$)
- 2 Forma sferica
- 3 Assenza di interazioni tra i cluster
- 4 Dimensione identica dei cluster (campioni monodispersi)

Le ipotesi fatte permettono lo sviluppo di un modello che mette in relazione le dimensioni delle particelle con l'assorbimento ottico causato dalle stesse. L'entità dell'assorbimento viene espressa in termini di *trasmissione* T definita come

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.1)$$

dove I_0 è l'intensità della radiazione incidente sul campione mentre I è l'intensità della radiazione trasmessa. Si può anche definire l'*assorbanza* A come il logaritmo decimale del reciproco della trasmissione, ovvero come

$$A = -\log T = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1.2)$$

introducendo la legge di *Lambert-Beer*

$$I = I_0 \exp(-\gamma z) \quad (1.3)$$

Dove z è il cammino ottico, γ il coefficiente di estinzione totale dipendente dalla specie in esame, dalla sua concentrazione, dalla temperatura e dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente

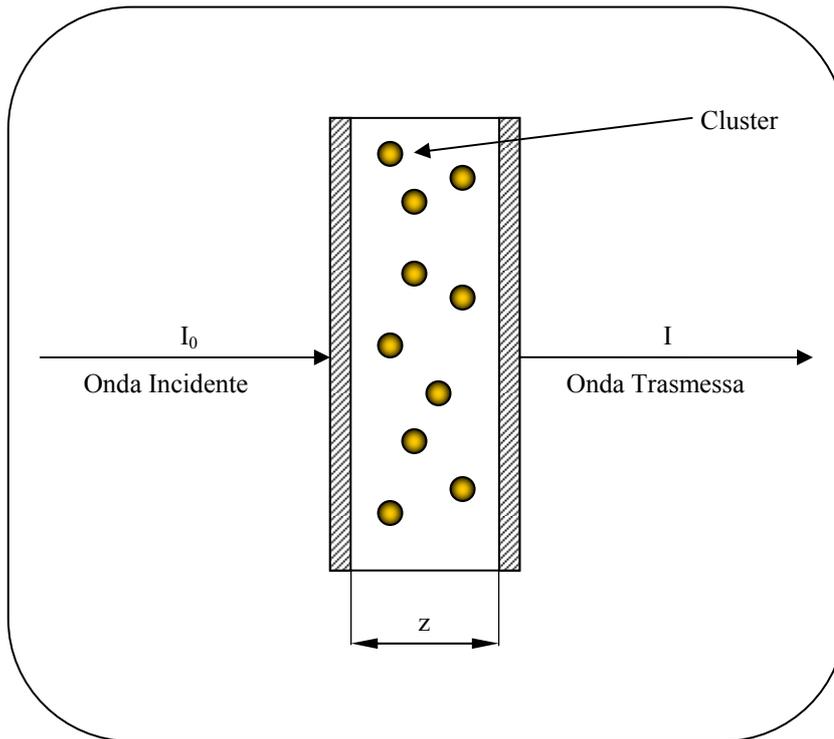


Fig.1.2-Geometria della legge di Lambert-Beer

La (1.3) si può scrivere come

$$\frac{I_0}{I} = \exp(\gamma z) \quad \Rightarrow \quad \log \frac{I_0}{I} = \log[\exp(\gamma z)]$$

ovvero

$$A = \frac{\ln[\exp(\gamma z)]}{\ln(10)} \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{2,303} \gamma z \quad (1.4)$$

L'aver definito ed introdotto nella legge di Lambert-Beer l'assorbanza A comporta una notevole semplificazione del modello, che diventa quindi lineare rispetto al coefficiente di estinzione γ ed al cammino ottico z del campione considerato. Il coefficiente di estinzione totale γ si può esprimere come

$$\gamma = \sigma_{ext} N \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{2,303} \sigma_{ext} N z \quad (1.5)$$

dove N è il numero di centri che assorbono per unità di volume e σ_{ext} è la sezione d'urto di estinzione totale che può essere scomposta in due contributi, uno di scattering, σ_{sca} e l'altro di assorbimento, σ_{abs} , infatti, la legge di Lambert-Beer descrive sia la diminuzione di intensità elettromagnetica dovuta al meccanismo di assorbimento, sia quella dovuta allo scattering della radiazione in accordo con le seguenti equazioni

$$\Delta I_{abs}(z) = I_0 [1 - \exp(-N\sigma_{abs}z)] \quad (1.6)$$

$$\Delta I_{sca}(z) = I_0 [1 - \exp(-N\sigma_{sca}z)] \quad (1.7)$$

La teoria di Mie permette il calcolo dei coefficienti σ_{ext} , e σ_{abs} nella forma seguente

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re}\{a_L + b_L\} \quad (1.8)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (1.9)$$

con

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi_L'(x) - \psi_L'(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta_L'(x) - \psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (1.10)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi_L'(x) - m\psi_L'(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta_L'(x) - m\psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (1.11)$$

in cui $m = \tilde{n} / n_m$ dove \tilde{n} denota l'indice complesso della rifrazione della particella e n_m l'indice reale del mezzo circostante, $k=2\pi/\lambda$ è il numero d'onda e $x=kR$ è un parametro adimensionale, $\psi_L(z)$ e $\eta_L(z)$ sono delle funzioni cilindriche di *Riccati-Bessel*. L'apice nelle (1.10) e (1.11) denota la derivata prima rispetto ad x ; l'indice di somma L determina l'ordine dell'onda parziale che contribuisce alla determinazione dei due coefficienti σ_{ext} e σ_{sca} in accordo con lo schema illustrato in figura 1.3.

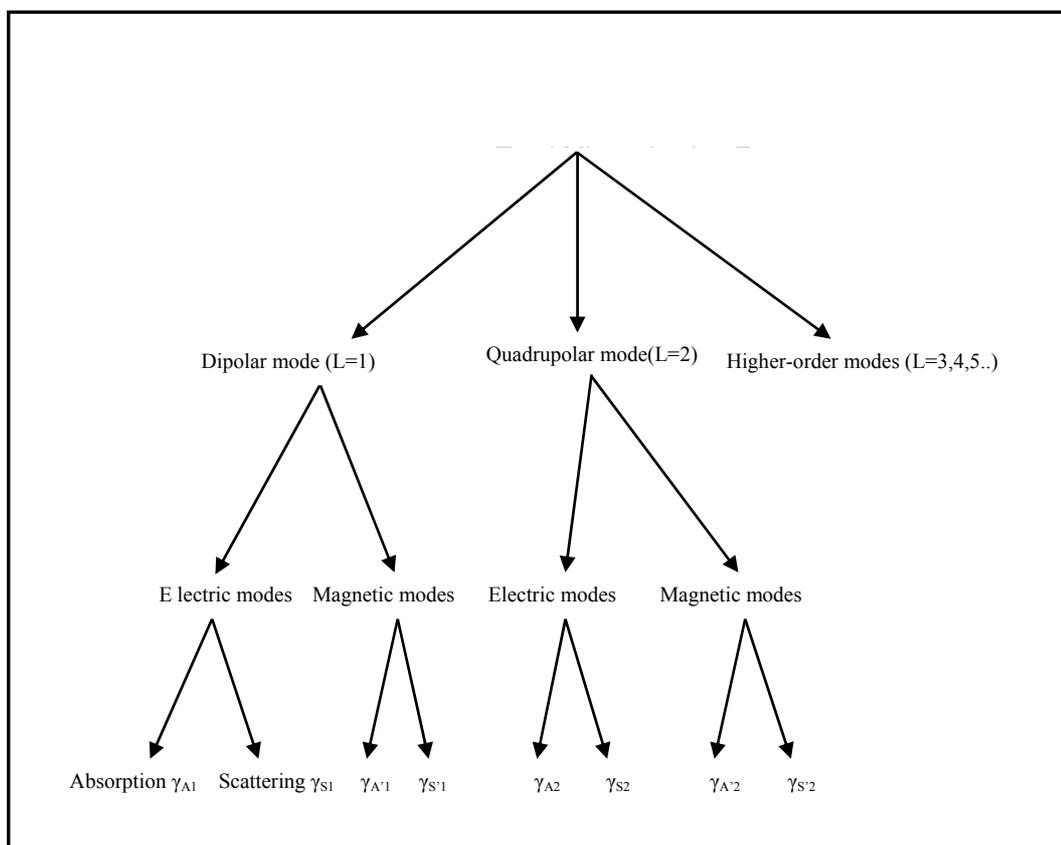


Fig.1.3-Decomposizione dell'estinzione totale in termini multipolari

Tale figura mostra la decomposizione dell'estinzione totale nei vari termini multipolari ($L=1$, dipolare; $L=2$, quadrupolare; $L=3,4,5,\dots$ modi di ordine superiore), calcolata con la teoria di Mie. Ogni termine di multipolo è composto da un contributo elettrico ed uno magnetico, che corrispondono rispettivamente ad un modo plasmonico e ad una "eddy current" eccitabili nella particella secondo configurazioni diverse: i termini multipolari possono essere trascurati quando la geometria dei clusters è sferica, mentre ciò non è lecito per geometrie diverse.

Ognuno dei modi elettrici e magnetici contribuisce all'assorbimento ed allo scattering della radiazione. Nell'ipotesi semplificativa di stato quasi statico (e quindi di raggio della particella molto piccolo rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, $(R/\lambda < 10^{-2})$ risulta lecito trascurare l'effetto dello scattering (σ_{sca}) rispetto all'assorbimento (σ_{abs}).

Infatti, l'assorbimento per risonanza dipolare dipende dalla terza potenza del raggio del cluster, mentre lo scattering dipende dalla sesta potenza per cui tende zero più velocemente rispetto al termine di risonanza al diminuire delle dimensioni del cluster. Quindi si ha

$$\sigma_{ext} \cong \sigma_{abs} \quad (1.12)$$

Inoltre i multipli di ordine superiore al termine dipolare $L=1$ sono trascurabili rispetto al contributo dipolare. In definitiva la sezione d'urto di estinzione totale all'ordine più basso si può scrivere come

$$\sigma_{abs}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (1.13)$$

dove $V_0 = 4/3\pi R^3$ è il volume della singola particella, ε_m è la costante dielettrica del mezzo disperdente (si assume costante con la frequenza d'onda), $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$ sono rispettivamente la parte reale ed immaginaria della funzione dielettrica complessa relativa alla particella metallica. Un'ulteriore semplificazione di tale espressione si ottiene tenendo conto delle relazioni

$$c = \frac{\lambda}{T} \quad \text{e} \quad \omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T}$$

dove T è il periodo dell'onda elettromagnetica

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{18\pi}{\lambda} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (1.14)$$

L'espressione per la sezione d'urto di assorbimento (σ_{abs}), ovvero per la sezione d'urto dell'estinzione totale, dato che in questo caso vale l'espressione (1.12), all'ordine più basso, dipende dalla frequenza tramite le parti reali ed immaginarie del termine $\varepsilon(\omega)$. La condizione di risonanza si ricava mediante l'annullamento del denominatore nell'espressione della sezione d'urto di assorbimento (1.14)

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m = -2n_m^2.$$

Alla risonanza si ottiene il valore massimo del picco di assorbimento

$$\sigma_{abs}(\lambda_{max}) = \frac{18\pi \varepsilon_m^{3/2} V_0}{\lambda_{max} \varepsilon_2} \quad (1.15)$$

tanto più elevato quanto minore è il valore di $\varepsilon_2(\omega_{max})$ della funzione dielettrica del metallo considerato. Ciò comporta la comparsa, nello spettro ottico dei materiali che ammettono risonanza di Mie, di un picco dominante estremamente intenso proprio in corrispondenza di $\omega_{max} = 2\pi/\lambda_{max}$.

Si può osservare dall'espressione (1.14) che σ_{abs} dipende linearmente dal volume del cluster, cioè è proporzionale al cubo del raggio della particella. Ciò implica che, durante la fase di accrescimento del cluster, lo spettro si modifica di conseguenza, aumentando l'altezza e riducendo la larghezza a metà picco. Questa osservazione è alla base del metodo sviluppato per la determinazione indiretta delle dimensioni del cluster a partire dallo spettro di assorbimento sperimentale del materiale. In definitiva si può esprimere l'assorbanza come

$$A \cong \frac{1}{2,303} \sigma_{abs} N z \quad (1.16)$$

che quindi risulta essere proporzionale al numero di centri che assorbono ed alle loro dimensioni.

1.2-Proprietà ottiche delle nanoparticelle metalliche: influenza della dimensione, forma e matrice dielettrica.

Le proprietà ottiche delle nanoparticelle metalliche sono state di grande interesse sin dalla metà del 1800, quando Faraday si interessò di oro colloidale.

Uno dei più grandi trionfi della fisica classica riguarda la soluzione delle equazioni di Maxwell per la descrizione dell'estinzione (i.e. somma di scattering ed assorbimento) di nanoparticelle sferiche di dimensione arbitraria, presentata da Mie nel 1908.

Sebbene il risultato di Mie sia di grande interesse tutt'oggi, i progressi della scienza delle nanoparticelle hanno imposto nuove esigenze e sfide teoriche che richiedono una generalizzazione di tale teoria in ipotesi meno restrittive e specifiche. Recentemente, infatti, il mondo scientifico è stato animato da un considerevole interesse per le proprietà ottiche delle nanoparticelle metalliche, anche per le promettenti potenzialità in ambito industriale; metodi di sintesi sempre più accurati, permettono di ottenere particelle di forma non sferica con buon grado di dispersione escludendo o quantomeno limitando fenomeni di aggregazione e *bridging*.

La geometria e la dimensione delle nanoparticelle sono meglio determinabili rispetto al passato e, in alcuni casi, è stato possibile studiare e determinare le proprietà ottiche di singole nanoparticelle.

Il grado di complessità dimensionale e geometrica raggiunto dai sistemi nanoparticellari sintetizzabili, tuttavia, contiene elementi di complicazione concernenti la comprensione e la determinazione delle proprietà ottiche: presenza di substrati, solventi, strati di polimero sulla superficie delle nanoparticelle, interazioni [24] ed accoppiamento magnetico tra le nanoparticelle stesse, che, possono essere responsabili di variazioni delle proprietà ottiche nient'affatto trascurabili.

Il grado di complessità ed il numero di parametri di cui tener conto dunque, impongono l'adozione di teorie che siano in grado di descrivere l'elettrodinamica di nanoparticelle di geometria e dimensione arbitrarie, in ambiente dielettrico complesso.

1.2.1-Dipendenza delle proprietà ottiche dalla geometria delle nanoparticelle

Metalli nobili come rame oro ed argento in forma sferica, mostrano un intenso plasmon di risonanza nella regione del visibile, mentre i metalli di transizione mostrano plasmon di intensità minore nella regione dell'ultravioletto: ciò è dovuto al fatto che gli elettroni nella banda di conduzione dei metalli nobili possono muoversi liberamente mentre gli ioni agiscono solo da punti di scattering; conseguentemente, gli elettroni sono dotati di una maggiore polarizzabilità che è responsabile dello spostamento della banda di risonanza verso frequenze minori rispetto a quelle esibite dai metalli di transizione. [25]

L'ampiezza e la frequenza di assorbimento dipendono dalla dimensione media delle particelle (*extrinsic size effect*), dalla costante dielettrica del mezzo in cui le particelle si trovano e, in particolar modo dalla forma delle particelle. La possibilità di modulare le proprietà ottiche e le frequenze plasmoniche in particolare, in funzione delle esigenze applicative, rende le nanoparticelle particolarmente attraenti e lo studio della dipendenza delle proprietà ottiche delle nanoparticelle dalla geometria delle stesse è da anni oggetto di grande interesse: [26, 27].

Tuttavia, la relazione tra geometria e plasmon di risonanza delle nanoparticelle non è del tutto chiarita a causa delle difficoltà sperimentali di sintesi di campioni monodispersi.

Le nanoparticelle di oro ad esempio, esibiscono un intenso colore rosso dovuto all'assorbimento plasmonico di superficie: nel caso più semplice, ovvero per geometria sferica la lunghezza di oscillazione degli elettroni ha una variabilità molto modesta [12,28].

Il plasmon di risonanza per nanorods cade in due bande distinte: si manifesta una banda ad alta energia dovuta all'oscillazione degli elettroni ortogonalmente all'asse maggiore del rod (frequenza di risonanza plasmonica trasversale) e, una banda di assorbimento ad energia minore causata dall'oscillazione degli elettroni lungo l'asse maggiore del rod (frequenza plasmonica longitudinale) dipendente linearmente dall'aspect ratio e dalla costante dielettrica del mezzo. [29]

L'assorbimento ottico di rods di aspect ratio R orientati casualmente, può essere modellato utilizzando un'estensione della teoria di Mie. In accordo con il modello di Gans infatti, il coefficiente di estinzione k per N particelle di volume V è dato dalla seguente espressione:

$$\kappa = \frac{2\pi N V \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{(1/P_j^2) \epsilon_2}{\left(\frac{1-P_j}{P_j} \epsilon_m + \epsilon_1 \right)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1.17)$$

In cui P_j sono fattori di depolarizzazione per i tre assi A, B e C del nanorod, con $A > B = C$

In particolare:

$$P_A = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right] \quad (1.18)$$

$$P_B = P_C = \frac{1-P_A}{2} \quad (1.19)$$

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{B}{A} \right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{R^2}} \quad (1.20)$$

Nanocristalli di forma triangolare di oro si mostrano blu, contrariamente all'oro nanometrico sferico rosso: il plasmone di risonanza per particelle di forma triangolare è caratterizzato da tre bande distinte, due frequenze di risonanza longitudinali e trasversale.

Risonanza plasmonica con tre o più bande di risonanza sono state osservate per geometrie differenti, nanodischi, nanocubi nanoprismi[30,31,32]

Sembrerebbe dunque che il numero di dimensioni asimmetriche in un cristallo riesce a scorporare il plasmone in più frequenze: il numero di bande plasmoniche aumenta quanto più la forma della nanoparticella diventa irregolare, partendo dalla sfera passando per rods, dischi, triangoli, fino a particelle di forma irregolare: gli spettri di assorbimento di nanoplates di argento per esempio mostrano tre picchi a 335, 470 e 690 nm rispettivamente. [33]

Studi teorici su triangoli perfetti mostrano che dovrebbe presentarsi un picco a 770 nm dovuto a risonanza dipolare in plane; ad esso vanno ad aggiungersi due picchi di intensità

minore corrispondenti a risonanza di quadripolo in plane (470) e out of plane (340 nm); infine un quarto piccolo di bassissima intensità (420 nm) attribuibile a risonanza dipolare out of plane. [34].

La figura seguente mostra i picchi di assorbimento per singole particelle di argento di diversa forma: si vede come i triangoli siano centrati nel rosso, i pentagoni nel verde e le sfere nel blu[35]

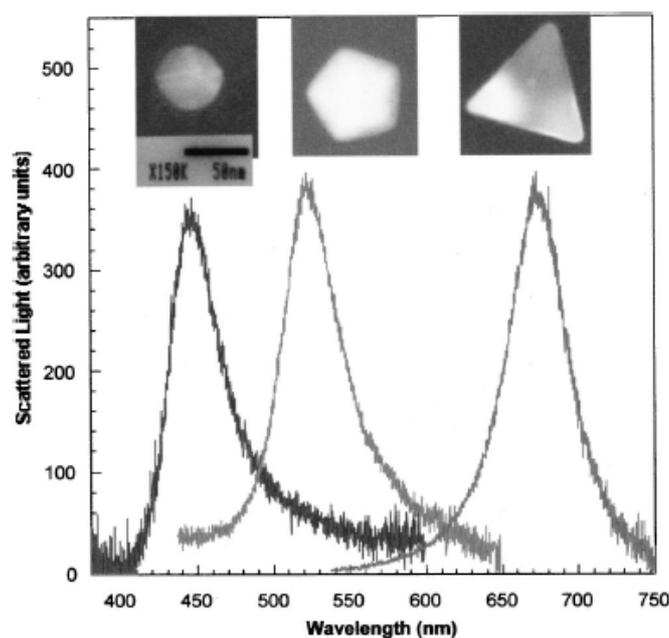


Fig.1.4-Spettri di assorbimento su singoli nanocristalli di argento di forma diversa.

Bisogna inoltre notare che fissata la geometria delle nanoparticelle si osserva una relazione tra le proprietà ottiche delle nanoparticelle e eventuali varianti di una stessa forma geometrica: [36,37] la figura seguente suggerisce una forte dipendenza delle proprietà ottiche da una variazioni della curvatura dei lati delle particelle triangolari.

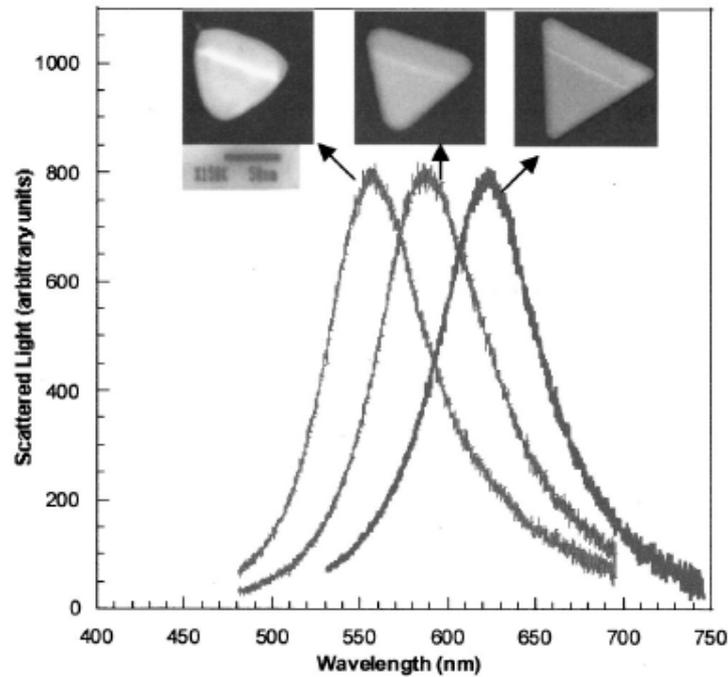


Fig.1.5-Shift dell'assorbimento per variazioni di curvatura degli angoli di nanocristalli di argento.

Quanto detto mostra la straordinaria versatilità di modulazione delle proprietà ottiche delle nanoparticelle: in particolare nanoprismi di oro mostrano assorbimento verso il NIR (near infrared, 700-800 nm), una regione spettrale particolarmente interessante per molte applicazioni biomediche essendo la pelle umana trasparente in questo intervallo di frequenze: in questo contesto potrebbe essere previsto l'utilizzo di nanoprismi di oro per la cura di neoplasie: nanoprismi posti nelle vicinanze della massa tumorale ed eccitati da laser a frequenze comprese nella regione NIR provocherebbero necrosi per ipotermia delle cellule tumorali [7]

1.2.2-Metodi elettrodinamici per particelle non sferiche

La teoria di Mie fornisce una soluzione analitica esatta delle equazioni di Maxwell per particelle di geometria sferica e, l'unica altra geometria per la quale è possibile derivare soluzioni esatte delle equazioni è quella sferoidale. Voshchinnikov e Farafonov (VF) hanno sviluppato una implementazione numerica della estinzione e dalla sezione di scattering basata su tali presupposti teorici, fornendo un utile strumento per lo studio di proprietà ottiche di nanoparticelle di geometria non sferica.

Nella figura seguente viene mostrato l'andamento dell'estinzione calcolata mediante il codice VF per sferoidi oblato con rapporto tra raggio maggiore e minore, r , da 1 (sfera) a 10 (fortemente oblato).

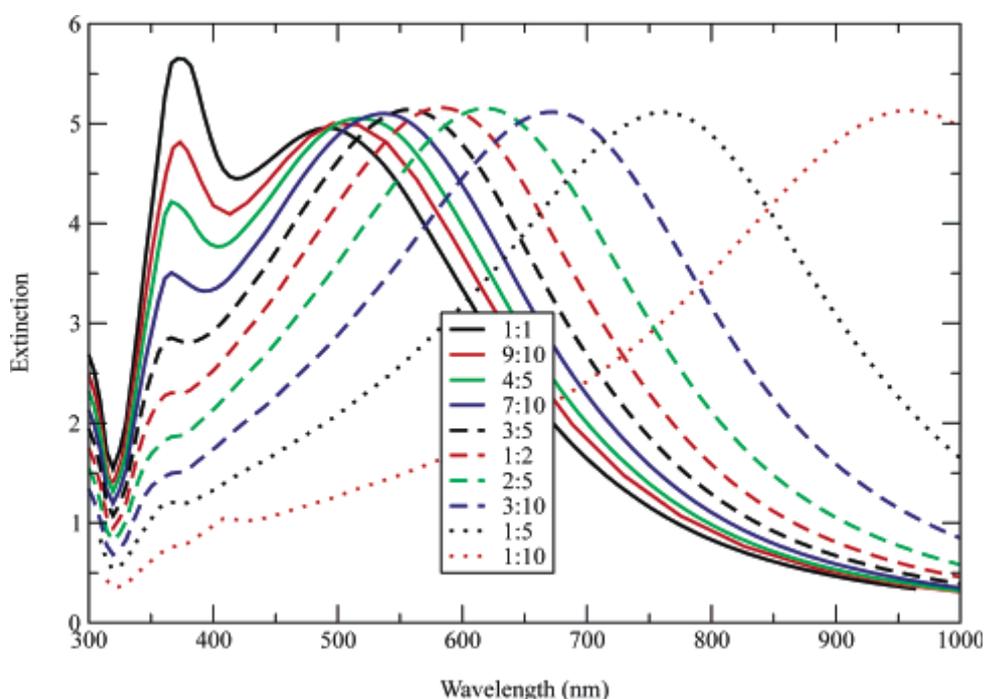


Fig.1.6-Andamenti degli assorbimenti di sferoidi oblato ottenuti mediante calcoli elettrodinamici, con rapporto r , asse maggiore asse minore pari a, da sinistra a destra: 10, 5, 3.33, 2.5, 2, 1.67, 1.43, 1.25, 1.11, 1

Le dimensioni di ogni sferoide sono state scelte in maniera tale che il volume totale di ogni sferoide sia pari a quello di una sfera con raggio di 80 nm.

La figura mostra due importanti effetti: in primo luogo, all'aumentare del rapporto tra asse maggiore e asse minore, la risonanza plasmonica di dipolo si sposta verso il rosso.

Ciò mostra che la risonanza di plasma dipende fortemente dalla geometria delle particelle: se la particella è prolata piuttosto che oblata compaiono due distinte risonanze di plasma e se la particella è di forma ellissoidale con tre assi distinti, le risonanze di plasma saranno tre.

Il secondo effetto evidenziato dalla simulazione con il codice VF è che il picco di risonanza di quadripolo diventa trascurabile quando il raggio aumenta: ciò suggerisce che la risonanza di quadripolo (tipica di geometrie non sferoidali) tende ad estinguersi con l'aumentare dell'asimmetria della particella: conseguentemente, tale teoria, quasi statica e che descrive solo risonanze dipolari, è di grande utilità per particelle "altamente" sferoidali.

1.2.2.1-Metodo DDA (discrete dipole approximation)

Per particelle la cui geometria non permette la derivazione di soluzioni analitiche delle equazioni di Maxwell o Laplace, è necessario introdurre metodi numerici.

A tal proposito, negli ultimi 15 anni sono stati implementati un nutrito numero di metodi numerici,

Ognuno di essi ha particolari vantaggi o svantaggi, ma per nano particelle isolate di forma arbitraria immerse in ambiente dielettrico complesso, un metodo particolarmente efficace è certamente il metodo DDA.

Il metodo DDA è uno strumento numerico per il quale l'oggetto di interesse è schematizzato da un lattice cubico di N punti polarizzabili. Non essendovi restrizioni alle

posizioni occupabili nei siti del lattice, qualunque geometria di una o più particelle può essere rappresentata in maniera efficace mediante tale metodo.

Consideriamo l' i -esimo elemento di polarizzabilità α_i centrato nella posizione r_i . La polarizzazione indotta in ogni elemento, risultante dalle interazioni con il campo elettrico locale E_{loc} sarà:

$$P_i = \alpha_i E_{Loc} (r_i) \quad (1.21)$$

E_{loc} per particelle isolate, è dato dalla sommatoria tra un campo elettrico incidente e un contributo dovuto a tutti i dipoli contenuti nella particella:

$$E_{Loc}(r_i) = E_{Loc,i} = E_{Loc,i} + E_{dipole,i} = E_0 \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{j \neq i} A_{i,j} \cdot P_j \quad (1.22)$$

E_0 e k sono Ampiezza e vettore d'onda dell'onda incidente, rispettivamente, e la matrice di interazione A ha la seguente forma:

$$A_{i,j} \cdot P_j = \frac{\exp(ikr_{i,j})}{r_{ij}^3} \cdot \left\{ k^2 r_{ij} \cdot (r_{ij} \times P_j) + \frac{(1 - ikr_{ij})}{r_{ij}^2} [r_{ij}^2 P_j - 3r_{ij} (r_{ij} \cdot P_j)] \right\}$$

dove $k = \omega/c$. Bisogna notare che la costante dielettrica della matrice e del metallo sono incluse nel calcolo mediante un fattore ϵ_i/ϵ_0 a sua volta contenuto nelle polarizzabilità α_i . Inoltre il vettore d'onda k deve essere moltiplicato per un fattore $(\epsilon_0)^{1/2}$ se le particelle non sono nel vuoto.

La formula esplicita per il calcolo di α_i è stata derivata da Draine e Goodman in maniera tale che il lattice di dipolo per un solido di dimensioni infinite riproduca esattamente il responso dielettrico continuo del solido stesso sottoposto ad una radiazione elettromagnetica incidente.

Sostituendo le due ultime equazioni nella 1.21 si ottiene la seguente equazione:

$$A' \cdot P = E \quad (1.23)$$

dove A' è una matrice costruita dalla matrice A .

Per un sistema costituito da N elementi, E e P sono vettori di dimensione $3N$, e A' è una matrice $3N \times 3N$. Risolvendo le $3N$ equazioni lineari complesse, è possibile ottenere il vettore P , e dunque, calcolare la sezione di estinzione ed altre proprietà ottiche.

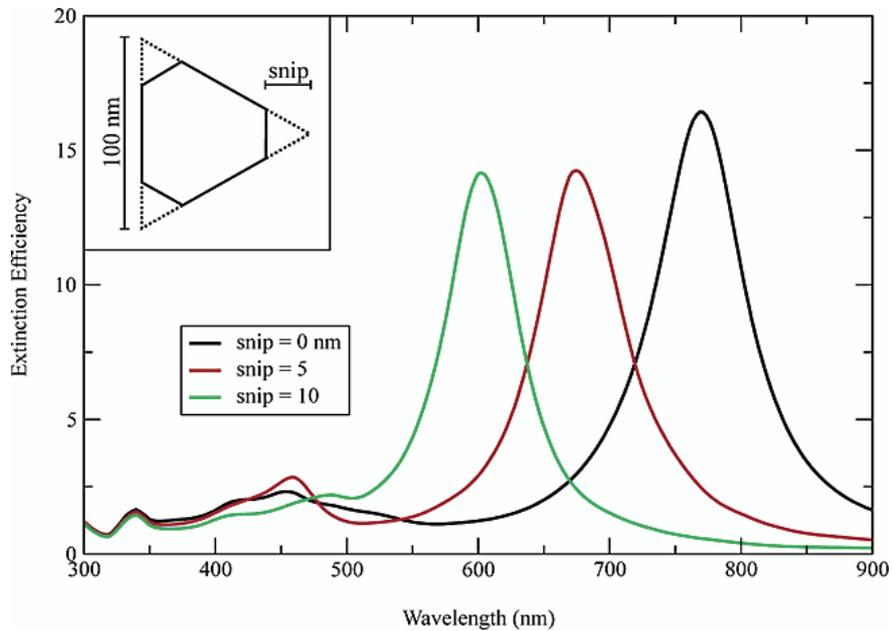


Fig.1.7-Estinzione di prismi troncati per snip pari a 0, 5, 10 nm

La figura 1.7 mostra l'efficienza di estinzione per prismi trigonali di lato pari a 100 nm con snip di 0, 10 e 20 nm rispettivamente e di spessore pari a 16 nm. L'inset mostra la forma del prisma troncato I risultati sono stati ottenuti mediante calcoli DDA scegliendo una griglia da 2 nm.

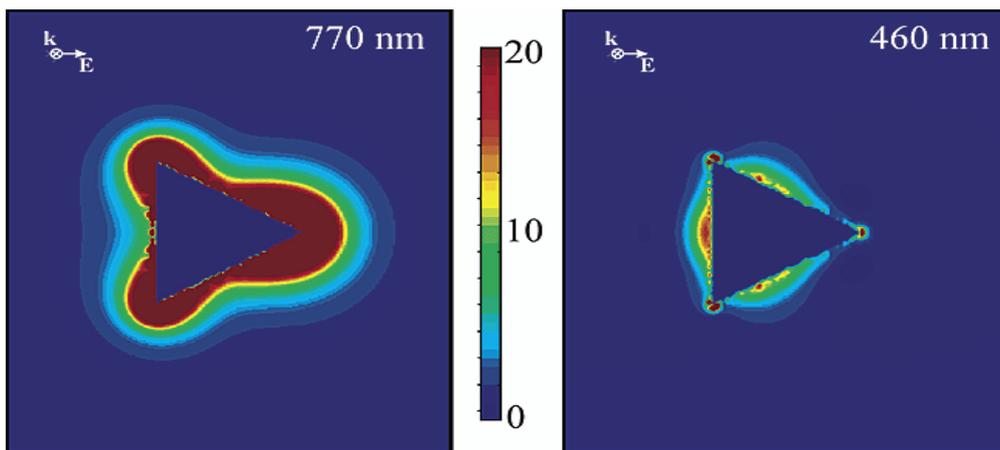


Fig.1.8-Andamento delle linee del campo elettrico E esterno ad un prisma trigonale in argento, per un piano ortogonale all'asse trigonale ed uno passante attraverso il prisma. Le frequenze di risonanza utilizzate sono state 770 nm (sinistra) e 460 (destra);

il lato del prisma ed il suo spessore, sono pari a 100 e 16 nm rispettivamente.

La figura 1.8 mostra l'andamento delle linee del campo elettrico E esterno ad un prisma, scegliendo 770 e 460 nm come valori di risonanza di dipolo e quadrupolo rispettivamente. L'analisi mostra che l'accrescimento massimo delle linee di campo elettrico, per risonanza dipolare, si ha in corrispondenza dei vertici del prisma, mentre, la risonanza di quadrupolo accresce le linee di campo elettrico lungo i lati del prisma. Inoltre si nota che, specialmente in corrispondenza dei vertici del prisma il decadimento delle linee di campo avviene più velocemente per la risonanza quadri polare di quanto non avvenga per quella dipolare.

1.2.3-Effetto del mezzo dielettrico (dielectric environment)

L'effetto del solvente o del mezzo di crescita delle nanoparticelle sul plasmone di risonanza per particelle sferiche, può essere facilmente valutato a partire dalla condizione di risonanza plasmonica, prevista dalla teoria di Mie:

$$Re(\epsilon_i) + 2\epsilon_0 = 0 \quad (1.24)$$

Utilizzando il modello di Duda per il calcolo della costante dielettrica di metalli,

$$\epsilon_i = \frac{1 - \omega_{p,b}^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

$\omega_{p,b}$ è la frequenza del plasmone bulk, mentre γ la sua ampiezza: non è difficile mostrare che a condizione che $\omega_{p,b} \gg \gamma$ risulta che la lunghezza d'onda plasmonica di risonanza λ_p varia con l'indice di rifrazione del solvente, secondo la seguente relazione:

$$\lambda_p = \lambda_{p,b} (2n_0^2 + 1)^{1/2} \approx 3^{1/2} \lambda_{p,b} \quad (1.25)$$

Capitolo 2

2.1-Diagramma di La Mer

Il processo di formazione di una fase solida a partire da una fase liquida omogenea sovrassatura è detto *nucleazione* ed è di fondamentale importanza per ogni processo di cristallizzazione. Già nel 1724, Fahrenheit notò che l'acqua poteva essere raffreddata fino a -9.4°C senza congelare; successivamente, Gay-Lussac, provò che la capacità delle soluzioni di rimanere sovrassature senza nucleare era un fenomeno del tutto generale. In sistemi chiusi, la specie monomerica (atomi metallici d'oro in questo caso) viene inizialmente accumulata grazie alle reazioni chimiche che producono il monomero stesso a partire da un precursore. Con il procedere della reazione si verifica un incremento della concentrazione di monomero che nella fase iniziale non è sufficientemente elevata da consentire la nucleazione (fase di prenucleazione). [38] Tale processo prosegue fino a saturare e successivamente a sovrassaturare la soluzione. Quando la concentrazione di monomero raggiunge il valore critico di nucleazione, C_{min}^* , inizia il processo di separazione di fase (fase di nucleazione). La formazione di cluster stabili sottrae alla soluzione il monomero che si sta formando per effetto della reazione. Se la nucleazione non risulta sufficientemente veloce si instaura una situazione stazionaria al di sopra della concentrazione critica di nucleazione in cui il monomero si separa in fase solida con la stessa rapidità con cui viene prodotto dalla reazione. In queste condizioni nuovi nuclei si formano continuamente, mentre quelli già formati in precedenza si accrescono determinando una *nucleazione a cascata* che porta, ovviamente, ad un campione

fortemente polidisperso. Se al contrario la nucleazione è molto veloce, questa riesce a soprafare la velocità di formazione dei nuovi monomeri per cui la concentrazione di monomero in soluzione diminuisce nuovamente fino a scendere al di sotto della concentrazione critica di nucleazione. Da questo momento in poi, t_2 , la formazione di nuovi nuclei termina e i nuovi monomeri che si formano vanno ad accrescere i nuclei già formati. In questo modo la concentrazione di monomero diminuisce fino a raggiungere il valore stazionario di saturazione. Tutto questo viene rappresentato nel diagramma di La Mer riportato in figura 2.1 che relaziona la concentrazione atomica di monomero in funzione del tempo

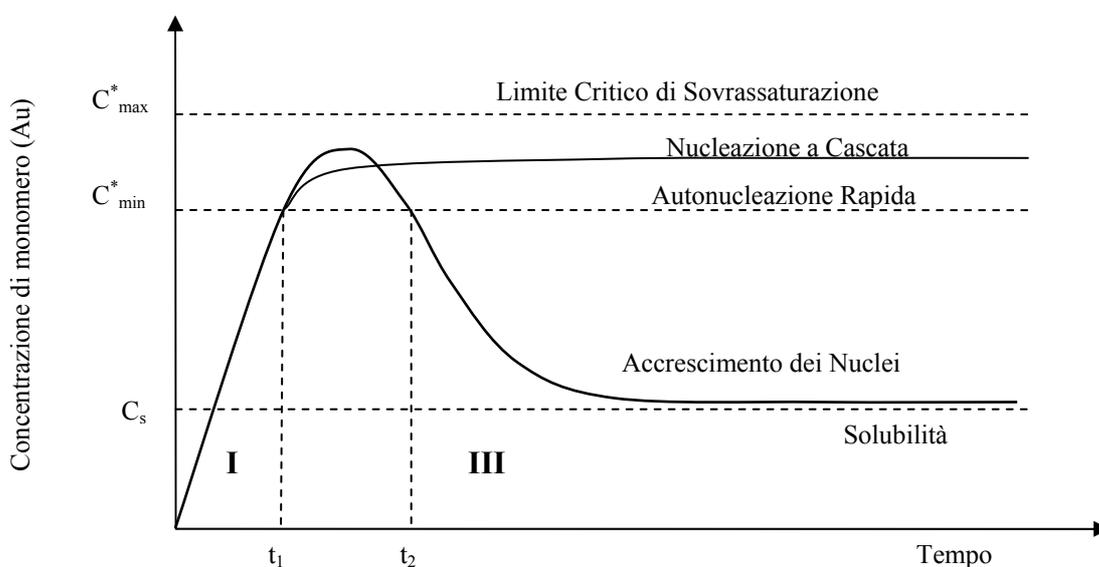


Fig.2.1-Diagramma di La Mer

È dunque possibile distinguere tre stadi differenti:

- I** stadio di saturazione-sovrassaturazione
- II** stadio di nucleazione
- III** stadio di accrescimento dei nuclei

Per ottenere un campione il più possibile monodisperso, lo stadio di nucleazione deve essere il più breve possibile (t_2-t_1 piccolo) in modo da poter assumere che i nuclei si siano formati tutti nello stesso istante e che il loro accrescimento sia avvenuto simultaneamente. La separazione tra gli stadi di nucleazione e crescita è una condizione fondamentale per l'ottenimento di particelle monodisperse; inoltre, durante la fase di nucleazione, i nuclei

già formati iniziano ad accrescersi per cui, per avere un campione realmente monodisperso, occorre che la nucleazione sia veloce, ma anche la curva di crescita dei nuclei deve essere poco pendente nell'intervallo di concentrazioni di interesse, ovvero, occorre che sia minimo l'accrescimento delle particelle durante la nucleazione. Quello descritto sopra può essere rappresentato in forma grafica secondo il seguente diagramma

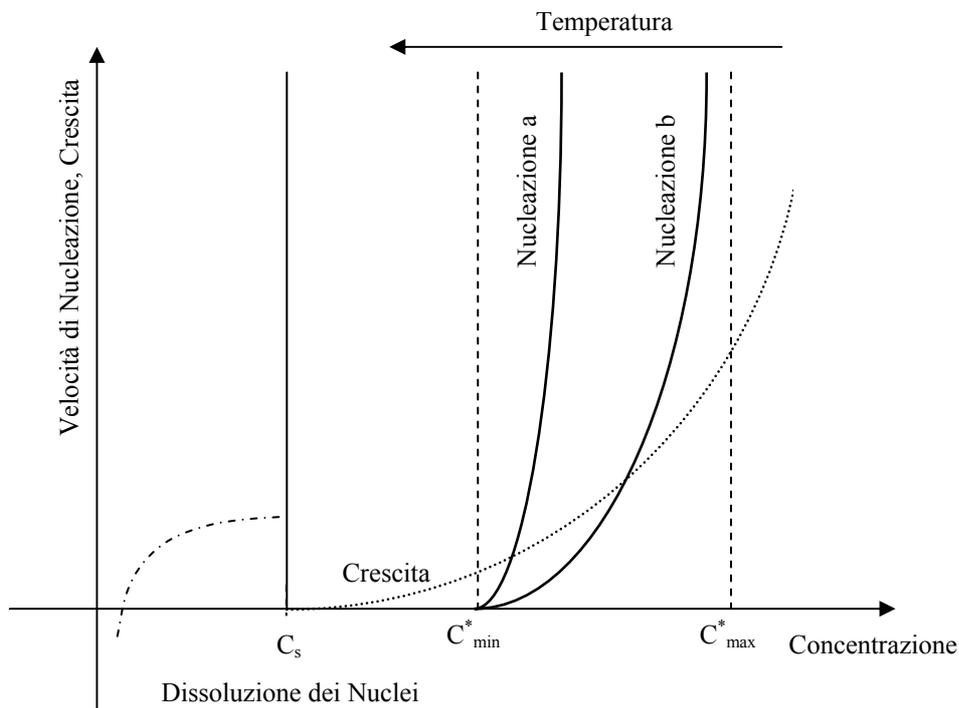


Fig.2.2-Velocità di precipitazione per la nucleazione e crescita in funzione della concentrazione di soluto

Come si vede dal diagramma, al di sotto della solubilità C_s si verifica la dissoluzione dei nuclei eventualmente presenti; all'aumentare della concentrazione cominciano le fasi di crescita e nucleazione. Per ottenere un campione il più possibile monodisperso, non solo la curva di nucleazione deve essere il più possibile ripida, ma la tangente alla curva di crescita nell'intervallo di concentrazioni in cui avviene la nucleazione deve avere pendenza il più possibile bassa. Queste due condizioni garantiscono che la fase di nucleazione sia breve e che la crescita dei nuclei in questo frangente di tempo sia lenta; solo così si può

ottenere la separazione tra le fasi di nucleazione e di crescita e quindi ottenere un campione monodisperso

2.2-Cinetica della Nucleazione

Come si è visto dal diagramma di LaMer, la nucleazione comincia quando la concentrazione di monomero in soluzione raggiunge il valore critico di sovrassaturazione C_{min}^* . Per poter effettuare un approccio analitico del processo si può supporre, in prima approssimazione, che la velocità di formazione di monomero Q_0 sia costante durante il breve periodo di nucleazione; il significato geometrico di Q_0 è la pendenza iniziale della curva di figura 2.1. Il monomero, generato per effetto della reazione, viene consumato attraverso due meccanismi, uno di produzione di nuovi nuclei e l'altro di accrescimento dei nuclei già formati cosa che si può esprimere con la seguente relazione

$$Q_0 V_m = V_{Cluster}^0 \frac{dN}{dt} + N \frac{dV_{Cluster}}{dt} \quad (2.1)$$

dove $V_m = PM_m / \rho_m$ è il volume molare del monomero, $V_{Cluster}^0$ è il volume di un nucleo stabile appena formato (volume critico di nucleazione), N è il numero di nuclei stabili formati per unità di volume, $V_{Cluster}$ è il volume molare del generico cluster che si sta accrescendo. Ponendo $N=0$ per $t=0$, si ottiene che

$$\frac{dN}{dt} = \frac{Q_0 V_m}{V_{Cluster}^0} \quad (2.2)$$

si è praticamente imposto che la formazione di nuclei stabili avvenga per $t > 0$. Se la nucleazione avviene in un tempo sufficientemente breve si può assumere che l'incremento

delle dimensioni dei nuclei sia trascurabile rispetto alle dimensioni iniziali ($V^0_{Cluster}$), per cui il consumo di monomero avviene essenzialmente per incrementare il numero di nuclei stabili; grazie a queste considerazioni si può scrivere che

$$\frac{dV_{cluster}}{dt} = \dot{V}_{Cluster} = \text{cost} \quad (2.3)$$

quindi l'equazione (2.1) si può scrivere come

$$V_m Q_0 = V^0_{Cluster} \frac{dN}{dt} + N \dot{V}_{Cluster} \quad (2.4)$$

da cui si ottiene

$$\frac{dN}{dt} + \frac{N \dot{V}_{Cluster}}{V^0_{Cluster}} - \frac{V_m Q_0}{V^0_{Cluster}} = 0 \quad (2.5)$$

integrando rispetto al tempo e considerando che all'istante $t=0$ si verifica che $N=0$, si ottiene

$$N(t) = \frac{V_m Q_0}{\dot{V}_{Cluster}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\dot{V}_{Cluster}}{V^0_{Cluster}} t\right) \right] \quad (2.6)$$

che esprime il numero di nuclei per unità di volume in funzione del tempo; il numero massimo di nuclei formati per unità di volume è dato da

$$N(\infty) = \frac{V_m Q_0}{\dot{V}_{Cluster}} \quad (2.7)$$

Il diagramma dell'espressione 2.5 è il seguente

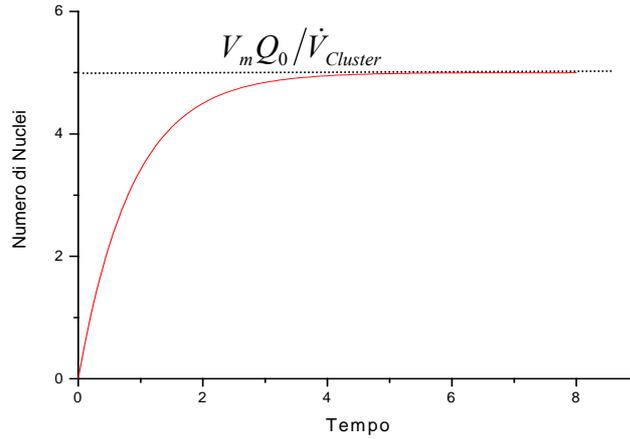


Fig.2.3-Andamento del numero di nuclei in funzione del tempo in assenza di periodo di induzione

Quanto riportato vale nel caso stazionario, avendo cioè trascurato la fase transitoria iniziale durante la quale, a livelli di sovrassaturazione costanti, la velocità di formazione di nuclei critici $I(t)$ cresce fino al raggiungimento del valore stazionario I_0 secondo una legge del tipo

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (2.8)$$

dove τ è il tempo di incubazione o tempo di induzione ed è una funzione abbastanza complessa di vari parametri. Per avere un'idea dei parametri in gioco si può utilizzare un'espressione semplificata proposta da Hillig

$$\tau = \frac{V_L^2 R_0^2}{4D V_m^2 X^2} \quad (2.9)$$

dove R_0 è la dimensione dei nuclei critici, D la diffusività del monomero nel sistema, V_m il volume molare del monomero e V_L quello della soluzione, X la frazione molare della fase precipitata ovvero il numero di moli di precipitato per unità di volume, diviso il numero totale di moli iniziali di precursore per unità di volume. L'espressione 2.8 si può scrivere in forma semplificata come

$$N(t) = M[1 - \exp(-I_0 t)] \quad (2.10)$$

valida, come detto nel caso stazionario. Nel caso in cui si considera la fase transitoria, l'espressione del numero di nuclei in funzione del tempo diviene

$$N(t) = M \left\{ 1 - \exp \left[-I_0 t \left(\exp \left(-\frac{\tau}{t} \right) + \frac{\tau}{t} Ei \left(-\frac{\tau}{t} \right) \right) \right] \right\} \quad (2.11)$$

dove Ei è una funzione integrale esponenziale definita come

$$Ei \left(-\frac{\tau}{t} \right) = - \int_{\tau/t}^{+\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (2.12)$$

L'andamento dell'equazione (2.10) è il seguente

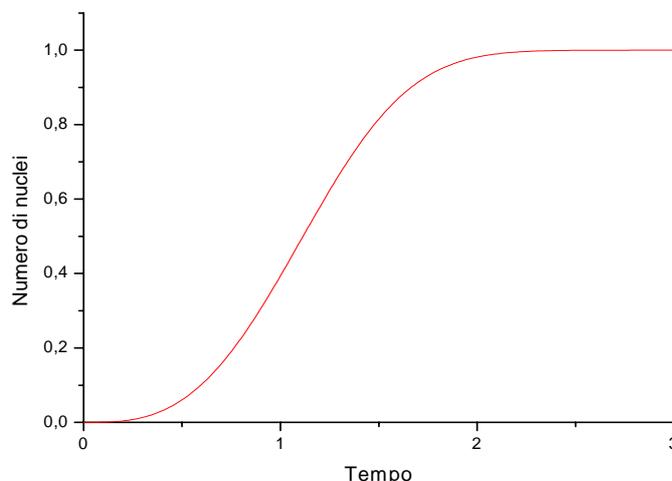
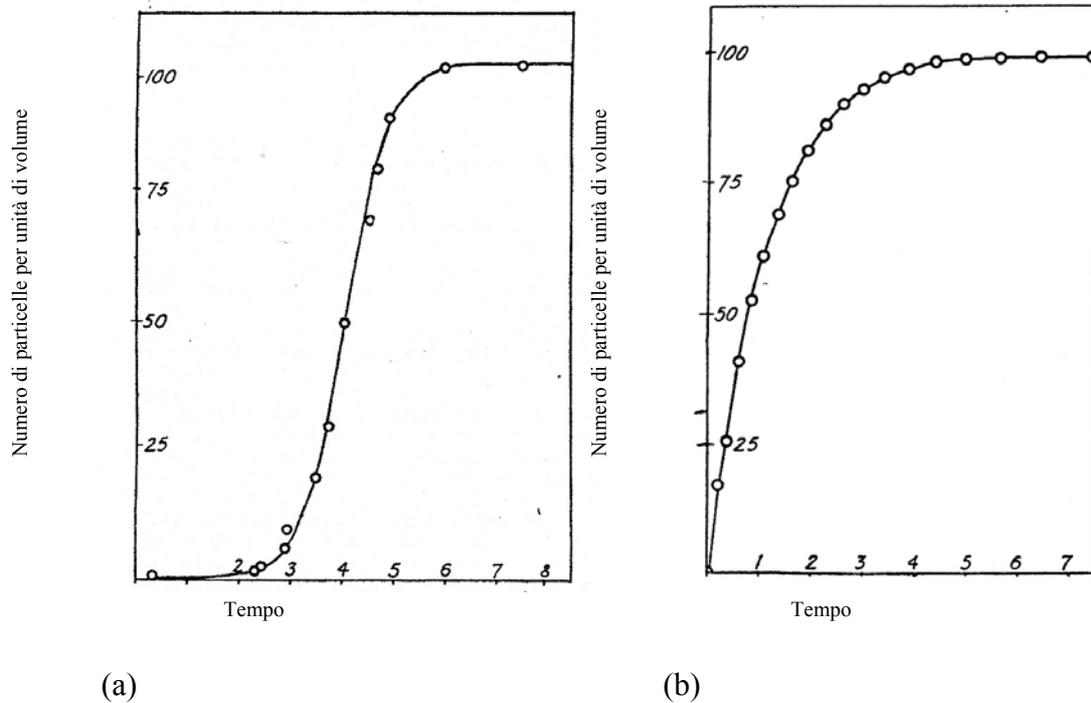


Fig.2.4-Andamento del numero di nuclei in funzione del tempo nel caso transitorio

I risultati sperimentali trovati in letteratura confermano quanto detto, infatti, John Turkevich ha riscontrato sperimentalmente andamenti come quelli appena descritti nel caso di nucleazione dell'oro in diverse condizioni. Esistono dei sistemi in cui il periodo di induzione è molto breve o addirittura assente, in questi casi l'andamento di $N(t)$ è analogo a quello evidenziato in figura 2.1; esistono, però, anche dei sistemi in cui il periodo di induzione è presente e questi sono i casi in cui l'andamento è quello riportato in figura 2.4.

Nelle figure successive sono riportati i diagrammi sperimentali ottenuti da Turkevich



(a) *Sistema che presenta induzione*
(b) *Sistema che non presenta induzione*

**Fig.2.5-Curve di nucleazione. Sistema che presenta induzione (a).
Sistema che non presenta induzione (b)**

Come si vede, i dati sperimentali sono interpolati abbastanza bene dalle curve teoriche. Una curva di nucleazione con andamento sigmoidale può essere divisa in tre principali tratti, un tratto iniziale di induzione, seguito da un tratto lineare ed infine un tratto asintotico. Il tempo di induzione non è di semplice stima in quanto comporta, come già detto, la valutazione di molti parametri, però è chiaro che la sua durata diminuisce con l'aumentare della temperatura, andamento reso evidente dalla figura 2.6.

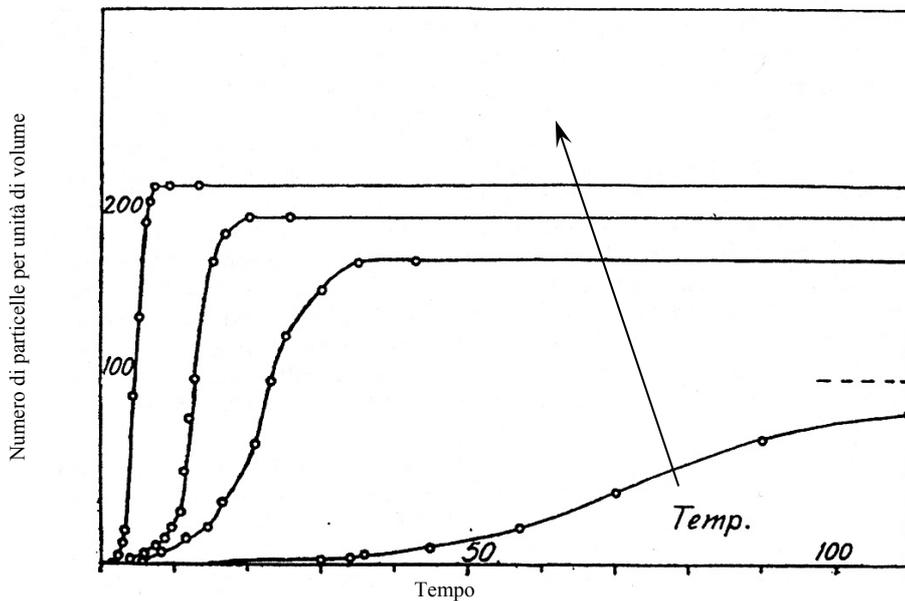


Fig.2.7-Curve di nucleazione a varie temperature

L'andamento sigmoidale della curva di nucleazione si può spiegare anche nel seguente modo: la fase di induzione può rappresentarsi con una retta orizzontale, al termine di tale fase parte la nucleazione con andamento esponenziale. Analiticamente questa descrizione presenta una discontinuità delle derivate prime quando comincia la nucleazione, cosa che in natura non si verifica, per cui esiste una zona di raccordo tra la retta relativa all'induzione e l'esponenziale relativo alla nucleazione. La curva risultante che si ottiene è proprio una sigmoide (fig. 2.8)

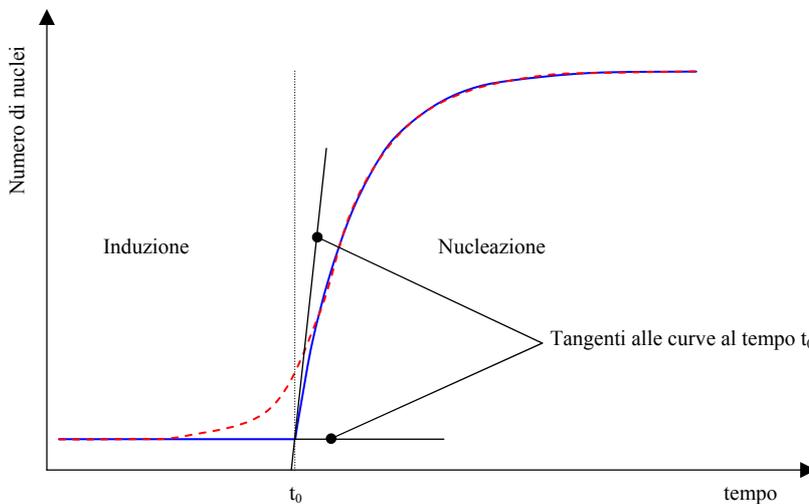


Fig.2.8-Sigmoide ottenuta dall'esponenziale e dalla retta

Un risultato analogo si poteva ottenere utilizzando l'equazione di Avrami, ovvero

$$X_c(t) = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (2.13)$$

dove X_c è la frazione di monomero precipitato rispetto alla sua quantità iniziale, k è un parametro cinetico ed n è l'esponente di Avrami. X_c è proporzionale, ovviamente, al numero di nuclei e l'andamento della 2.8 è anch'esso di tipo sigmoidale. I parametri del modello di Avrami relativo alla cristallizzazione isoterma possono essere calcolati da esperimenti in condizioni isoterme con l'espressione scritta nella forma

$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (2.14)$$

2.3-Crescita dei Nuclei

I cluster vengono prodotti per precipitazione del monomero a partire da una fase omogenea sovrassatura; il loro accrescimento avviene attraverso due stadi in serie:

- 1) Diffusione del monomero dalla soluzione alla superficie del cluster.
- 2) Deposizione del monomero sulla superficie del cluster.

Ovviamente, come tutti i processi in serie, lo stadio che controlla l'intero processo di crescita sarà il più lento tra i due. La situazione presente in soluzione si può schematizzare così

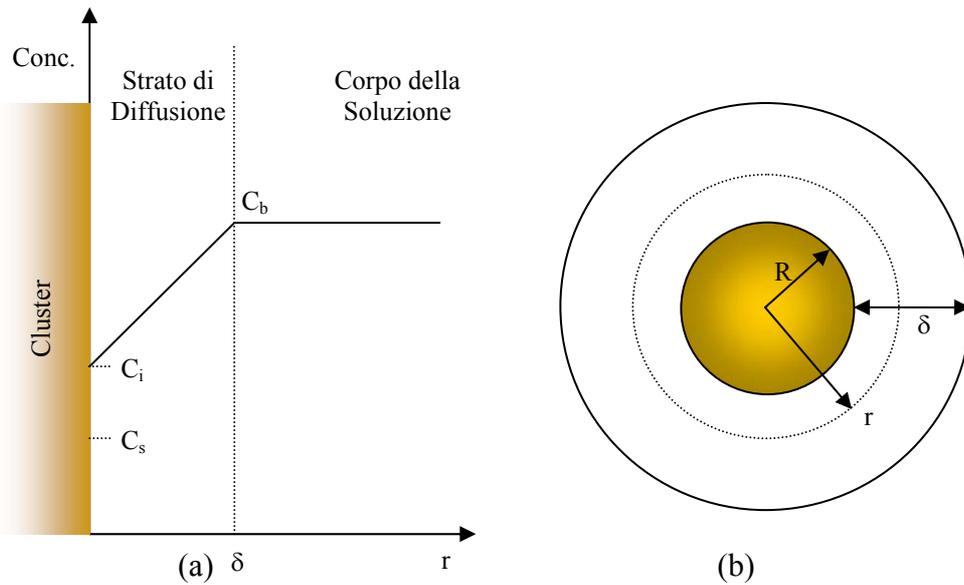


Fig. 2.9-(a,b) Rappresentazione schematica del cluster in soluzione

In soluzione sono presenti più cluster, però per poter scrivere un modello semplice che descriva il fenomeno si può supporre che le particelle siano abbastanza distanziate tra di loro da non influenzarsi reciprocamente; inoltre, i cluster che vengono assunti a simmetria sferica. Un incremento di temperatura contribuisce alla diminuzione della viscosità con il conseguente incremento dei moti browniani e quindi della diminuzione di δ . All'esterno dello strato diffusivo la concentrazione può ritenersi uniforme e pari a C_b ovvero la concentrazione presente nel seno del liquido. Il soluto, in questo caso l'oro metallico, diffonde dalla fase liquida fino alla superficie del cluster, alla concentrazione di interfaccia C_i , dove si deposita per effetto della forza spingente tra la concentrazione di interfaccia e la concentrazione di solubilità C_s . Nelle figure 2.9 (a,b) sono riportate, rispettivamente, una vista ravvicinata della superficie del cluster ed una vista globale del cluster, dove r è la generica distanza dal centro della particella, R è il raggio della particella e δ è lo spessore dello strato diffusivo in cui avviene la caduta di concentrazione. Il flusso totale molare di soluto nell'unità di tempo Φ che passa attraverso la superficie sferica $S=4\pi r^2$ è pari a

$$\Phi = J \cdot S = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} \quad (2.15)$$

dove D (cm^2/sec) è la diffusività del monomero nella soluzione e C ($moli/cm^3$) è la concentrazione di monomero valutata alla distanza r (cm). Facendo un bilancio di massa sul guscio sferico differenziale di raggi r ed $r+dr$ e considerando lo stato stazionario, Φ risulta costante al variare di r , infatti si ottiene

$$IN - OUT = 0 \quad \Rightarrow \quad (J \cdot S)_{r+dr} - (J \cdot S)_r = 0 \quad (2.16)$$

da cui, utilizzando la (2.15), si ricava

$$D \frac{dC}{dr} 4\pi(r+dr)^2 - D \frac{dC}{dr} 4\pi r^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dr} \left(D \frac{dC}{dr} 4\pi r^2 \right) = 0 \quad (2.17)$$

che integrata fornisce

$$D \frac{dC}{dr} 4\pi r^2 = c1 \quad (2.18)$$

dove $c1$ è una costante di integrazione.

Integrando ulteriormente si ha

$$C(r) = \frac{c1}{4\pi D} \left(-\frac{1}{r} \right) + c2 \quad (2.19)$$

dove $c2$ è un'altra costante di integrazione. Utilizzando come condizioni al contorno le seguenti relazioni

$$C(R+\delta) = C_b \quad e \quad C(R) = C_i$$

si ottengono per le due costanti di integrazione $c1$ e $c2$ le seguenti espressioni

$$c1 = 4\pi D \frac{R(R+\delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad e \quad c2 = C_b + \frac{R}{\delta} (C_b - C_i)$$

da cui si ricava l'andamento della concentrazione in funzione di r

$$C(r) = C_b + \frac{R}{\delta} (C_b - C_i) - \frac{1}{r} \frac{R(R+\delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (2.20)$$

che derivata rispetto ad r fornisce la relazione

$$\frac{dC}{dr} = \frac{1}{r^2} \frac{R(R+\delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (2.21)$$

sostituendo nella (2.15) si ottiene

$$\Phi = J \cdot S = 4\pi D \frac{R(R + \delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (2.22)$$

Considerando che tutti gli atomi che raggiungono il cluster si depositano su di esso e che tale processo avviene con una velocità k (cm/sec) e che la forza spingente è la differenza tra la concentrazione di interfaccia e la concentrazione di solubilizzazione, si può scrivere che

$$\Phi = 4\pi R^2 k (C_i - C_s) \quad (2.23)$$

Supponendo, inoltre, che in un intervallo di tempo infinitesimale dt la particella passi dal raggio R al raggio $R+dR$, si può valutare l'incremento di volume come

$$dV = 4\pi R^2 dR \quad (2.24)$$

che corrisponde ad un incremento di massa pari a

$$dm = \rho_m dV = 4\pi \rho_m R^2 dR \quad (2.25)$$

dove ρ_m è la densità del metallo che costituisce il cluster; dividendo per il peso molecolare PM_m si può introdurre il volume molare $V_m = PM_m / \rho_m$ da cui si ottiene la variazione del numero di moli dn di metallo depositato in funzione della variazione di dimensioni del cluster

$$dn = \frac{dm}{PM_m} = \frac{4\pi}{V_m} R^2 dR \quad (2.26)$$

che divisa per dt fornisce il numero di moli che nell'unità di tempo diffonde nello strato attorno al cluster (flusso molare totale) e si deposita sullo stesso affinché questo subisca un aumento del raggio pari a dR

$$\Phi = \frac{dn}{dt} = \frac{4\pi}{V_m} R^2 \frac{dR}{dt} \quad \Rightarrow \quad \frac{dR}{dt} = \frac{\Phi V_m}{4\pi R^2} \quad (2.27)$$

Ricavando la concentrazione di interfaccia C_i dall'equazione (2.23) si ottiene

$$C_i = \frac{\Phi}{4k\pi R^2} + C_s \quad (2.28)$$

e sostituendola nella (2.15) si ottiene il flusso

$$\Phi = \frac{4\pi DR \left(1 + \frac{R}{\delta}\right) (C_b - C_s)}{1 + \frac{D}{kR} \left(1 + \frac{R}{\delta}\right)} \quad (2.29)$$

che, sostituito a sua volta nella (2.24) fornisce la variazione del raggio del cluster in funzione del tempo

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\frac{V_m D}{R} \left(1 + \frac{R}{\delta}\right) (C_b - C_s)}{1 + \frac{D}{kR} \left(1 + \frac{R}{\delta}\right)} \quad (2.30)$$

inoltre, eguagliando le relazioni (2.16) e (2.17), si ricava che

$$\frac{C_i - C_s}{C_b - C_i} = \frac{D}{kR} \left(1 + \frac{R}{\delta}\right) \quad (2.31)$$

2.4-Descrizione dei Modelli Cinetici di Crescita

La relazione (2.19) può essere direttamente integrata usando come condizione iniziale $R=0$ per $t=0$; si ottiene un'espressione del tempo in funzione del raggio abbastanza complessa che non è possibile invertire analiticamente

$$t = \frac{1}{V_m D(C_b - C_s)} \left[\delta R - \delta^2 \ln \left(1 + \frac{R}{\delta} \right) + \frac{DR}{k} \right] \quad (2.32)$$

tuttavia, espandendo in serie il logaritmo si ottiene la seguente relazione

$$t \cong \frac{1}{V_m D(C_b - C_s)} \left[\delta R - \delta^2 \left(\frac{R}{\delta} - \frac{R^2}{2\delta^2} + \frac{R^3}{3\delta^3} - \frac{R^4}{4\delta^4} + \dots \right) + \frac{DR}{k} \right] \quad (2.33)$$

e fermandosi ai termini del secondo ordine si ha

$$t \cong \frac{1}{V_m D(C_b - C_s)} \left[\delta R - \delta^2 \left(\frac{R}{\delta} - \frac{R^2}{2\delta^2} \right) + \frac{DR}{k} \right] \quad (2.34)$$

ovvero

$$t \cong \frac{R^2}{V_m D(C_b - C_s)} \left(\frac{D}{kR} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.35)$$

Confrontando D/kR con $1/2$ si può verificare quale dei due termini può essere trascurato. A considerazioni analoghe si poteva direttamente giungere dalla relazione 2.19, infatti, anche qui è presente tale termine. Fisicamente D/kR rappresenta il rapporto tra la diffusività dell'oro nella soluzione e la velocità di deposizione dello stesso sulla superficie del cluster per cui tale rapporto è molto utile per capire quale tra i processi di diffusione e di deposizione prevale sull'altro. Queste valutazioni si possono fare considerando sia la relazione 2.19 che la 2.35, il risultato finale ottenuto è lo stesso.

1° CASO) $D \ll kR$

Il processo è controllato dalla diffusione. Dalla relazione 2.20 si vede che $C_i \cong C_s$ mentre dalla (2.3-16) si ricava che

$$\frac{dR}{dt} = \frac{DV_m}{R} \left(1 + \frac{R}{\delta}\right) (C_b - C_s) \quad (2.36)$$

che nel caso in cui $R/\delta \ll 1$ si riduce a

$$\frac{dR}{dt} = \frac{DV_m}{R} (C_b - C_s) \quad (2.37)$$

che integrata per parti fornisce la seguente

$$R^2 = 2DV_m (C_b - C_s)t = 2K_1t \quad \Rightarrow \quad R = \sqrt{2K_1t} \quad (2.38)$$

avendo posto $K_1 = DV_m (C_b - C_s)$ che ha le dimensioni di una velocità per una lunghezza associata al processo diffusivo. Tale espressione mostra un andamento del raggio lineare con la radice quadrata del tempo tipico di un fenomeno diffusivo.

2° CASO) $D \gg kR$

Il processo è governato dalla deposizione dei monomeri. Questo caso è importante per l'oro dato che costituisce il processo lento rispetto al meccanismo puramente diffusivo. Dalla relazione (2.20) si ottiene che $C_i \cong C_b$ e dalla (2.30) si ha

$$\frac{dR}{dt} = kV_m (C_b - C_s) \quad (2.39)$$

che integrata per parti fornisce la seguente espressione

$$R = kV_m (C_b - C_s)t \quad \Rightarrow \quad R = K_2t \quad (2.40)$$

avendo posto $K_2 = kV_m (C_b - C_s)$ che ha le dimensioni di una velocità associata al processo di deposizione. L'espressione (2.40) mostra un andamento del raggio lineare con il tempo.

Nella figura 2.10 sono riportati i profili di concentrazione del soluto per un meccanismo di crescita generale, per un meccanismo controllato dalla diffusione e per uno controllato dalla deposizione; questi ultimi due rappresentano gli estremi di una serie di meccanismi

intermedi e la predominanza dell'uno o dell'altro si può valutare attraverso il termine D/kR .

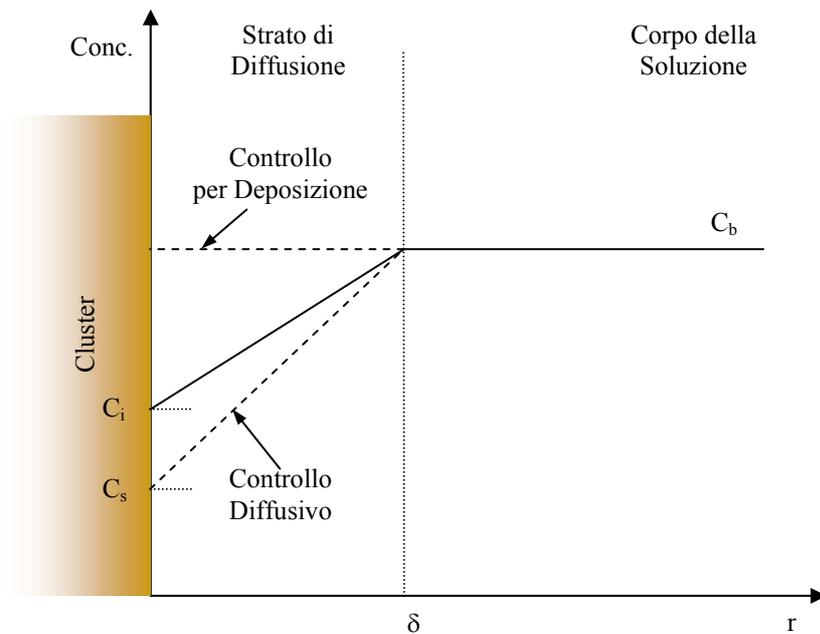


Fig.2.10-Profili di concentrazione in soluzione per i vari meccanismi di controllo cinetico

In figura 2.11 sono invece riportati gli andamenti del raggio in funzione del tempo nel caso di cinetica controllata dalla deposizione e alla diffusione.

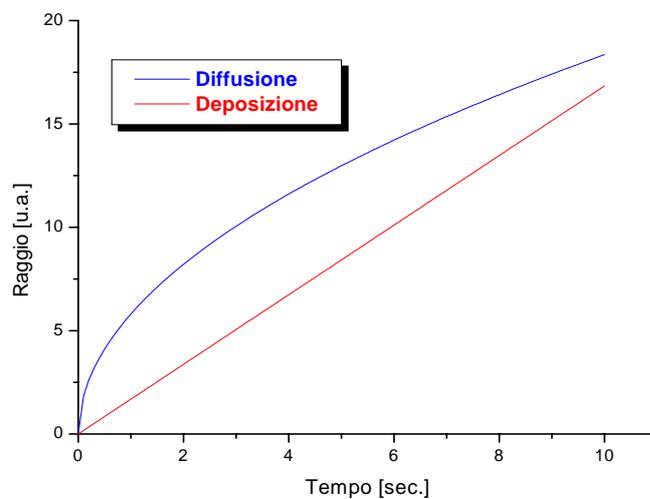


Fig.2.11-Profili di crescita nel caso di diffusione e deposizione

Come si vede dalla figura la cinetica per deposizione mostra un andamento lineare con il tempo; un esempio di tale meccanismo di crescita è quello dell'Oro in una soluzione di PVP e Glicole Etilenico. La cinetica controllata dalla diffusione mostra, invece, il caratteristico andamento parabolico; un esempio è costituito dal sistema Argento in soluzione di PVP e Alcool Etilico. Di seguito sono riportate le figure delle curve sperimentali relative a questi sistemi.

Si può notare che la quantità D/kR non rimane costante durante il processo ma, poiché aumenta il raggio R della particella, tende a diminuire; se l'entità di tale diminuzione è rilevante, si può assistere, durante la crescita, ad una variazione del meccanismo che può passare da un controllo dominato dalla deposizione ad un controllo di tipo diffusivo. Riassumendo in forma schematica si ha

$$\begin{array}{l}
 \text{Raggio} \downarrow \\
 D \gg kR \Rightarrow \text{deposizione} \Rightarrow R(t) = kV_m (C_b - C_s)t \\
 \\
 D \ll kR \Rightarrow \text{diffusione} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} R/\delta \ll 1 \Rightarrow R(t) = \sqrt{2DV_m(C_b - C_s)t} \\ R/\delta \gg 1 \Rightarrow R(t) = \frac{DV_m}{\delta} (C_b - C_s)t \end{array} \right.
 \end{array}$$

All'aumentare del raggio la cinetica di crescita dei cluster può passare da lineare rispetto al tempo, a lineare con la radice quadrata del tempo per tornare nuovamente a lineare rispetto al tempo.

2.5-Manipolazione e controllo della geometria dei nanocristalli.

La manipolazione ed il controllo della geometria delle nanoparticelle ha ricevuto notevole interesse solo recentemente, per cui non esistono metodologie consolidate a riguardo e d'altra parte la comprensione dei fenomeni per i quali è possibile ottenere particelle di forma diversa da quella sferica è ancora lontana; conseguentemente l'approccio seguito al momento è quasi completamente fenomenologico.

Bisogna inoltre puntualizzare che quanto detto è vero in particolar modo per nanoparticelle ottenute mediante reazioni chimiche e trattamenti termici in una matrice polimerica.

Differentemente la letteratura riporta una nutrita quantità di studi volti all'ottenimento di particelle di varia geometria in soluzione. [39,40,41]

La metodologia più collaudata a tal proposito consiste nell'introdurre nel sistema dei capping agent che, dotati di forma geometrica specifica vincolano l'incipiente nucleazione delle nanoparticelle veicolandone la crescita.

Sintesi di tipo fotochimico producono campioni di altissima qualità in quanto ad indice di polidispersività ma hanno il grave difetto di richiedere tempi lunghissimi per la preparazione di campioni;[42].

In alcuni casi taluni polimeri sono in grado di differenziare e favorire la crescita di alcuni piani cristallini piuttosto che altri, esibendo differente affinità di adsorbimento per tali piani, la crescita differenziata dei quali, genera forme diverse da quella sferica.[43]

Tuttavia poco ancora si conosce riguardo l'esatta relazione tra le caratteristiche della matrice polimerica e le risultanti proprietà dei clusters metallici e, l'identificazione dei piani cristallini coinvolti nel fenomeno ipotizzato nonché la natura delle interazioni molecolari responsabili dell'adsorbimento preferenziale delle catene polimeriche è ancora materia di studio.

Si potrebbe ipotizzare a tal proposito che l'adsorbimento delle catene polimeriche sui piani cristallini sia governato dall'effetto chelante [44] esibito da gruppi laterali di alcuni polimeri: essi sarebbero in grado di formare legami con gli atomi meno coordinati e

dunque di maggiore acidità delle superfici dei cristalli come mostrato in figura:

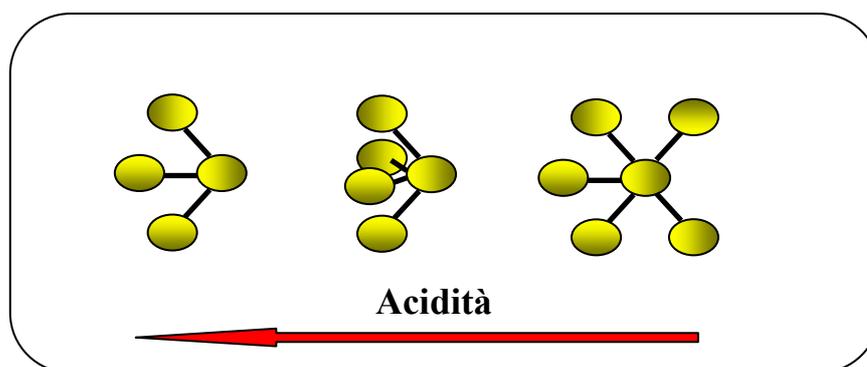


Fig.2.12-Acidità crescente con la minor coordinazione degli atomi

L'interazione leganti /cationi metallici, denominata come legame di coordinazione, è significativamente più debole dei normali legami covalenti.: tuttavia queste interazioni danno vita a *complessi o composti di coordinazione* dotati di una certa stabilità; conseguentemente la crescita del cristallo lungo le superfici coordinate al legante è impedita. [45]

Le molecole leganti più importanti sono gli acidi carbossilici, amine e composti eterociclici, per cui la scelta del polimero da utilizzare come matrice per la nucleazione e crescita delle nanoparticelle ha tenuto conto di tale aspetto, mentre la scelta di polimeri con una bassa forza chelante ha permesso unicamente il controllo della dimensione delle particelle. [46]: in tal caso infatti i legami di coordinazione potrebbero stabilirsi lungo tutti i piani cristallini,

L'effetto dell'adsorbimento preferenziale delle catene polimeriche a particolari piani cristallografici di crescita di nanoparticelle è stato in particolare studiato per nanoparticelle di ossido di ferro disperse in matrice di PVF₂. [47,48]

Il solvente è presente nelle prime fasi del processo di decomposizione garantendo un alto grado di mobilità dei nanoclusters in nucleazione e delle catene polimeriche stesse: in particolare la possibilità di movimento delle catene polimeriche è di notevole importanza in quanto ad esse è permessa un'esplorazione pressoché completa dei molteplici piani di incipiente crescita dei nanoclusters e il conseguente più efficace adsorbimento su quei

piani in corrispondenza dei quali l'adsorbimento stesso è favorito dal punto di vista cinetico: ciò non corrisponde con la configurazione termodinamicamente favorevole[49]
Una volta adsorbito il polimero previene la crescita delle nanoparticelle in direzione perpendicolare all'interfaccia metallo-polimero, per cui la crescita è veicolata verso altre direzioni come mostrato in figura:

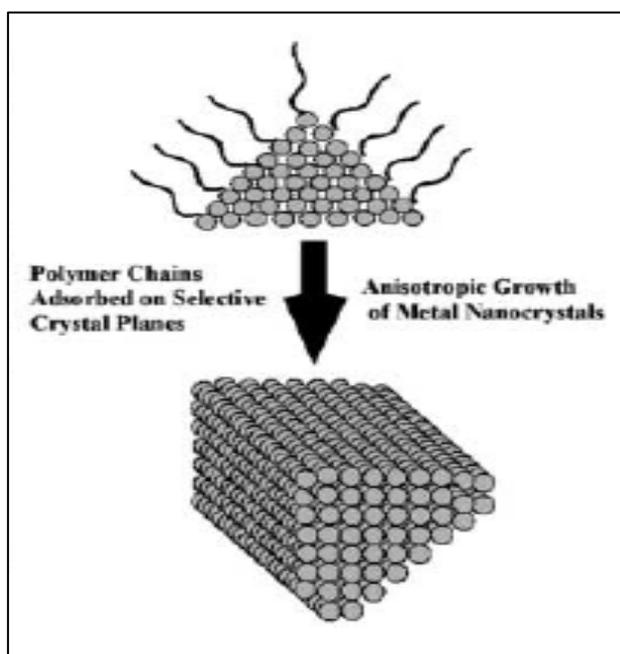


Fig.2.13-Crescita anisotropa di nanoscristalli

All'avanzare della reazione la concentrazione di solvente diminuisce e con essa la mobilità delle catene polimeriche presenti nel sistema: l'adsorbimento delle stesse sui piani cristallini favorevoli, dal punto di vista cinetico diventa irreversibile. [50]

Un fattore, non trascurabile che contribuisce a determinare la crescita preferenziale di piani cristallografici è la presenza di difetti di superficie nelle nano particelle in crescita.

A tal proposito le energie superficiali associate a differenti piani cristallografici sono generalmente differenti ed una sequenza generale potrebbe essere $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$.

Un monocristallo sferico conterrebbe piani ad alto indice cristallografico e quindi di alta energia superficiale: durante la crescita delle particelle, sfaccettature tendono a formarsi in superficie per aumentare la porzione di piani a basso indice cristallografico: particelle più di dimensione minore di 10 nanometri sono caratterizzati da superficie poliedrica

La figura 2.14 mostra una serie di geometrie in funzione del rapporto R, di velocità di

crescita così definito: $R = \frac{\langle 111 \rangle}{\langle 100 \rangle}$.[51]

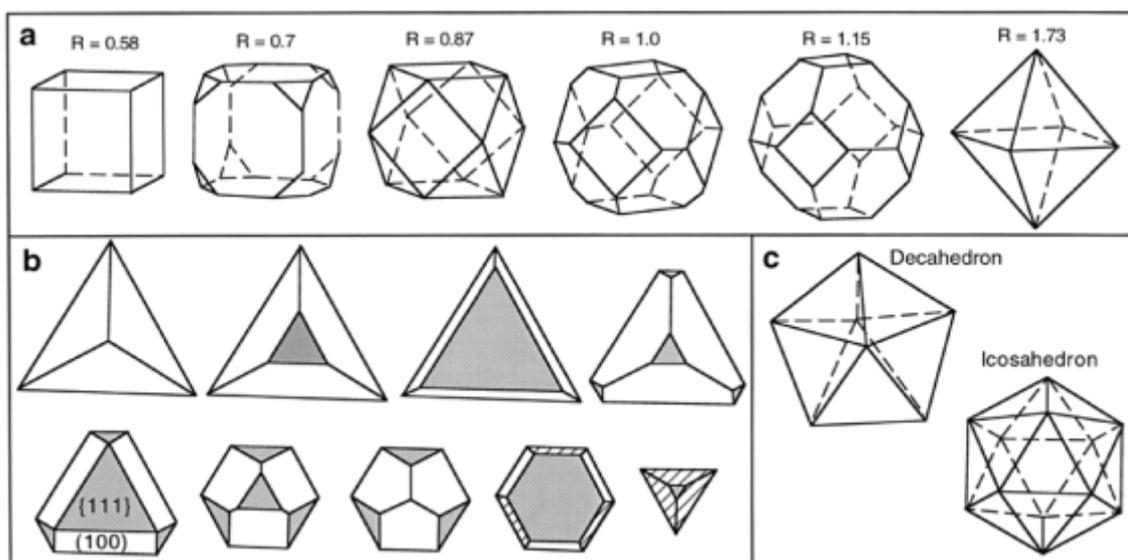


Fig.2.14-(a):forme geometriche di nanocristalli cubo-ottaedrici in funzione di R; (b)evoluzione della forma di una serie di nano particelle [111] based, all’aumentare di R; (c): forma geometrica di decaedri e icosaedri dotati di piani di twinning multipli.

Le direzioni di maggior lunghezza in un cubo, ottaedro e cubo-ottaedro sono le diagonali in direzione 111, 100, 110 rispettivamente.

Figure con R compreso tra 0.87 e 1.73 sono caratterizzate da famiglie di piani {100} ed {111} e sono noti col nome di ottaedri

Un altro gruppo di particelle è caratterizzato da un piano (111) fissato, con altri della famiglia di piani {111} e {100}variabili, come mostra la figura 2,14 b: un incremento del rapporto R e cioè di percentuale di piani appartenenti alla famiglia {111} rispetto a quelli di famiglia { 100}porta una piramide a base triangolare, costituita da un piano (111) e tre facce della famiglia{100}, ad evolversi in tetraedro.

È stato mostrato che in alcuni casi i surfattanti (ad esempio il PoliVinilPirrolidone, PVP) [52,53] generalmente utilizzati per prevenire fenomeni di bridging e aggregazione delle nanoparticelle, possono indurre la crescita di piani cristallini piuttosto che di altri, controllandone e limitandone la velocità di crescita in alcune direzioni preferenziali e generando in tal modo particelle di varie geometrie a seconda della quantità di surfattante immessa nel sistema polimero-precursore.

Ad esempio considerando il sistema glicole etilenico-nitrato di argento si osserva che se la concentrazione di nitrato è sufficientemente alta e il rapporto PVP-AgNO₃ è piccolo, la nucleazione dei grani di argento è particolarmente veloce e i difetti di twin non hanno il minimo tempo richiesto per generarsi; inoltre visto che i difetti di twinning si originano quando l'energia di superficie dei piani cristallografici [100] è maggiore di quella dei piani [111] [54] la presenza del PVP può servire a ridurre la driving force per la formazione dei difetti di twinning interagendo selettivamente con i piani cristallografici [100] abbassandone così l'energia di superficie: in tal modo la direzione cristallografica preferenziale di crescita diventa la [111]: ciò provoca l' accrescimento dei piani [100] con formazione di nanocubi. Se si diminuisce la concentrazione di nitrato nel sistema pur lasciando inalterato il rapporto PVP-nitrato di argento si dà la possibilità di formazione di difetti di twinning: in tal caso si formeranno grani decaedrali con difetti di twinning multipli, più stabili termodinamicamente, e disposti lungo i piani a minore energia [111]: i difetti di twinning sono siti ad alta energia, conseguentemente le direzioni di accrescimento non potranno che essere le [100] e il nanocristallo assumerà la forma di un nano rod a base pentagonale. [55]

Bisogna aggiungere che se la temperatura di processo è troppo alta o troppo bassa vengono prodotte nanoparticelle di forma irregolare; e anche la concentrazione dell'eventuale surfattante immesso determina la forma ottenuta alla fine del processo: una tale sensibilità del fenomeno ai parametri di processo sembrerebbe suggerire che essi sono controllati dalla cinetica più che dalla termodinamica. [56,57]

Si è detto che la temperatura del trattamento termico può determinare modificazioni morfologiche delle particelle: il tempo di processo è un altro parametro di considerevole importanza non solo per la crescita delle nanoparticelle.

Trattando nanoparticelle triangolari di oro ad esempio alla temperatura di 200 C per 30

minuti si nota un aumento della curvatura dei lati dei triangoli; se il trattamento viene ripetuto per altri 20 minuti la curvatura aumenta ancora: ciò, conferisce alle nanoparticelle particolare proprietà ottiche come illustrato nel paragrafo 1.2.1.

2.6-Effetto della matrice polimerica nella nucleazione e crescita di nano particelle.

L'effetto della matrice polimerica sulla formazione delle particelle inorganiche può essere valutato a partire dall'interazione tra particelle e catene polimeriche: le interazioni tra due particelle sono regolate da due forze competitive: le forze di Van der Waals che favoriscono l'aggregazione e, l'energia di deformazione delle catene assorbite sulla superficie delle nanoparticelle, che al contrario prevengono la flocculazione.

L'energia di interazione p per unità di superficie [58] può essere descritta con la seguente relazione:

$$p \approx \left(-\frac{A}{D^2}\right) + \left(\frac{nL^2}{r^* D^2}\right) \quad (2.41)$$

dove:

A=costante di Hamaker

n= numero di catene assorbite per particella

L=spessore dello strato polimerico adsorbito all'equilibrio

D=distanza tra gli spigoli delle particelle

r= raggio o dimensione caratteristica della particella all'equilibrio

Assumendo che la distanza di particelle sia molto minore della dimensione media delle stesse si ottiene che se

$$\left(\frac{nL^2}{r^2 D^2}\right) \geq \frac{A}{D^2} \Rightarrow \text{repulsione tra le particelle}$$

$$\left(\frac{nL^2}{r^2 D^2}\right) \leq \frac{A}{D^2} \Rightarrow \text{flocculazione}$$

il meccanismo per il quale un ambiente polimerico omogeneo può modulare le proprietà di una popolazione di particelle inorganiche tiene conto della tendenza dei polimeri a formare strati adsorbiti sulle superfici delle particelle in crescita, anche nei casi in cui l'interfaccia è costituita da substrati che possiedono un'energia di interazione scarsa.

Lo strato di polimero che circonda le particelle in crescita genera una curvatura di interfaccia ottimale per modellarne le proprietà geometriche di equilibrio: in tale contesto la temperatura, influenza la velocità di formazione delle particelle ma non la dimensione di equilibrio delle stesse.

L'energia libera di uno strato polimerico adsorbito è composta da due termini: energia di interazione catena polimerica-particella, strati polimerici sottili e/o dimensioni medie delle particelle maggiori; il secondo contributo proviene dall'energia di deformazione delle catene polimeriche il cui adsorbimento produce spessori polimerici grandi (di dimensioni dell'ordine del raggio di girazione delle catene polimeriche e/o particelle di dimensione media minore)

Inoltre, quando le catene polimeriche ed il solvente sono simili dal punto di vista chimico, il termine di miscelamento può essere trascurato.

In queste ipotesi la dimensione di equilibrio della particella r può essere calcolata mediante l'espressione seguente:

$$r = a \left\{ \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (2.42)$$

in cui:

a = lunghezza di persistenza del polimero

$-\varepsilon$ = energia di interazione polimero/particella, normalizzata (simbolo negativo implica attrazione netta), ε , energia superficiale

Il modello prevede dunque che

:

- la dimensione delle particelle è indipendente dalla lunghezza delle catene polimeriche
- r diminuisce all'aumentare della forza di interazione polimero/particella

Studi condotti su diversi polimeri confermano che all'aumentare della forza di interazione, affinità, polimero-particella, le dimensioni dei clusters diminuiscono.

Per una serie di polimeri la relazione d'ordine che regola la forza di interazione di con i nanoclusters è la seguente:



Le interazioni polimero-nanoparticelle inoltre, controllano la forma delle particelle stesse:

In mezzi polimerici con bassa affinità nessun piano cristallografico delle particelle in crescita è favorito, per cui la crescita è uniforme in tutte le direzioni e, il risultato finale è un oggetto sferico

In mezzi polimerici con alta affinità i gruppi funzionali del polimero fungono da *anchor points* per alcuni piani cristallografici delle particelle, per cui la crescita avviene in maniera non uniforme

La flocculazione è promossa dalle onnipresenti forze di Van der Waals: esse sono bilanciate dalle repulsioni steriche dovute agli strati di polimero che ricoprono le particelle. La presenza degli strati di polimero che avvolgono le particelle garantisce una repulsione tra le stesse che si oppone all'attrazione dovuta alle forze di van der Waals. Il modello prima visto stabilisce che ci sarà flocculazione quando la frazione volumetrica θ critica supera un valore critico, in dipendenza dell'energia di interazione polimero-particella scalando, in ipotesi di catene polimeriche ad alto peso molecolare, in modo esponenziale secondo una relazione del tipo

$$\theta = \exp \frac{AN \left\{ \varepsilon \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}}{\left\{ \left(\frac{2}{\varepsilon} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}} \quad (2.43)$$

Il modello, inoltre, stabilisce che il valore di volume critico di flocculazione diminuisce all'aumentare dell'energia di interazione polimero-particella, per cui in definitiva

all'aumentare dell'energia di interazione polimero-particella diminuisce lo spessore dello strato polimerico adsorbito, ciò promuove l'attrazione tra particelle riducendo conseguentemente la frazione volumetrica critica.

Inoltre dovrebbe essere notato che a differenza del diametro di equilibrio, il volume critico aumenta nettamente con il peso molecolare del polimero:

La flocculazione quindi potrebbe essere inibita aumentando il peso molecolare del polimero, senza che ciò influenzi le proprietà delle particelle.

È chiaro dunque che interazioni polimero-particella deboli si oppongono alla flocculazione in maniera più efficiente di quanto non lo facciano interazioni forti.

Infatti, la forza di repulsione sterica aumenta al crescere della densità di catene sulla superficie della particella.

Un aumento della densità di catene polimeriche legate alla superficie delle particelle si traduce in diminuzione dello strato di polimero adsorbito (più compatto).



Fig.2.15-layers polimerici adsorbiti su clusters metallici

C'è interpenetrazione tra le catene polimeriche adsorbite e non nello strato adsorbito: le forze di van der Waals scalano con $1/D^2$ dove D è la dimensione caratteristica della particella, lo stesso accade per le forze di repulsione sterica dovute alla compressione dello strato polimerico: interazioni forti generano strati adsorbiti di spessore piccolo e repulsioni rilevanti, ma solo quando le particelle sono relativamente vicine tra loro e le forze di Van der Waals possono essere forti competendo così con esse. [59]

Invece, interazioni particella polimero deboli originano strati adsorbiti a spessore

maggiore e con forze di repulsione minori ma su distanze maggiori ove le forze di van der waals sono di piccola entità: per cui anche se la repulsione è weak, essa è più efficiente perché sono praticamente assenti competizioni con le trascurabili forze di van der waals; d'altro canto le forti interazioni particella polimero garantiscono forte repulsione a corto raggio ma in tal caso anche le forze di van der waas sono di notevole entità. [60].

In definitiva le forze di van der waals sono forti a corto raggio e debolissime a lungo raggio: a corto raggio competono con eventuali forti repulsioni dovute a altrettanto forti interazioni polimero particella, mentre, a lungo raggio esse sono del tutto trascurabili mentre divengono predominanti le repulsioni steriche di bassa entità ma di efficienza maggiore: ecco spiegato il motivo per il quale la flocculazione è maggiormente impedita quando si abbiano scarse interazioni polimero particella.

Capitolo 3

3.1-Attività sperimentale

La linea di ricerca e l'attività sperimentale, che si poneva come obiettivo principale l'ottenimento nonché il controllo della forma e dimensione delle nanoparticelle disperse in matrice polimerica ha richiesto in via preliminare la messa a punto di un protocollo sperimentale che permettesse la sintesi in situ di nanoparticelle in una matrice polimerica, agendo successivamente sui parametri temperatura e tempo del processo, una volta fissati i materiali per i quali si intendesse procedere con la sperimentazione, al fine di guidare la nucleazione e la crescita dei clusters nel modo desiderato, ottenendo in altri termini nanocompositi e nanoparticelle dalle proprietà chimico-fisiche manipolabili a seconda dell'uso applicativo per i quali si intende impiegarli. La tecnica adottata si avvale del fatto che una buona varietà di nanoparticelle metalliche può essere ottenuta per foto o termodecomposizione di precursori solfororganici disciolti in un polimero coniugato.

Tale tecnica, oltre al notevole vantaggio di permettere la sintesi del nanocomposito in un unico step (*tecnica one-pot*), porta all'ottenimento di cluster molecolari per la ridotta mobilità degli atomi metallici all'interno della matrice altamente viscosa.

Inoltre, presenta il vantaggio di un completo controllo morfologico ed un agevole *scale-up* del processo.

Tuttavia, è necessario precisare che deve essere assicurata la compatibilità chimica tra precursore e polimero, al fine di rendere possibile il diretto mescolamento tra i componenti; infine, la decomposizione del precursore deve avvenire a temperature compatibili con la stabilità termica della matrice.

L'attività di ricerca ha previsto in particolare la sperimentazione su nanocristalli in oro: l'oro ha costituito per secoli uno degli elementi che maggiormente ha destato fascino ed interesse nell'ambito dell'alchimia, antica pratica proto-scientifica che, tra le sue grandi ambizioni, aveva quello di riuscire a tramutare in oro o in argento gli altri metalli. Non a caso il celebre scrittore inglese Bruce Chatwin nel romanzo *Utz* riporta così il desiderio e la brama che esisteva nei confronti di questo metallo:

“L'oro e l'argento maturano nelle viscere della terra, dall'arsenico rosso e bianco. [...] Gli alchimisti cinesi insegnavano che l'oro è il corpo degli dei. I cristiani che tanto insistevano sulla semplificazione, lo equipararono al Corpo di Cristo: la sostanza perfetta, inalterabile, un elisir capace di strapparci alle grinfie della Morte

Per venire ai giorni nostri, nonostante sia un elemento noto ormai da secoli, la ricerca in molti settori relativi alla chimica dell'oro si trova ancora allo stadio iniziale. Infatti, risale solo agli ultimi vent'anni circa la “riscoperta” dell'oro non solo come metallo prezioso incorruttibile, utile nella fabbricazione di gioielli e oggetti di valore, ma, soprattutto, come elemento dalle molteplici e, per certi versi, straordinarie proprietà che lo rendono unico rispetto a tutti i suoi vicini nella tavola periodica e che gli hanno aperto le porte verso numerose nuove applicazioni qui sotto almeno sommariamente mostrate. I composti di oro(I) e, in particolare, i tiolati (formula generale $AuSR$) di varia natura (primari, secondari, terziari, aromatici), hanno assunto un ruolo centrale di estrema importanza in questa “rinascita” in tutte le varie applicazioni sotto riportate sia come prodotti ultimi sia come precursori di altre sostanze di grande interesse sia applicativo sia teorico.

Le principali applicazioni nate negli ultimi anni si possono raggruppare in tre categorie generali:

- Settore sanitario;
- Settore vernice e decorazioni;
- Settore delle nanotecnologie o, più in particolare, dei nanocatalizzatori.

Le prime applicazioni in campo medico dell'oro come agente terapeutico risalgono ad oltre 4000 anni fa: i Cinesi usavano l'oro nelle forme più svariate per curare tutta una serie di malattie, riuscendo con la pratica a raggiungere un grado di conoscenze non indifferente. Oggi, tiolati d'oro(I) sono già usati come agenti contro le artriti e sono studiati come

potenziali farmaci per il trattamento di cancro, AIDS, malaria e asma bronchiale. In particolare, grosso interesse è rivolto verso lo studio delle proprietà citotossiche e anti-tumorali mostrate da composti d'oro (I) di formula generale $[Au(SR')(PR_3)]$ negli studi *in vitro* fino ad ora svolti. Si è provato a variare i gruppi legati al fosforo, i gruppi legati allo zolfo, a usare difosfine chelanti e tiolati bidentati, oltre a composti ionici, chirali o biologicamente attivi.

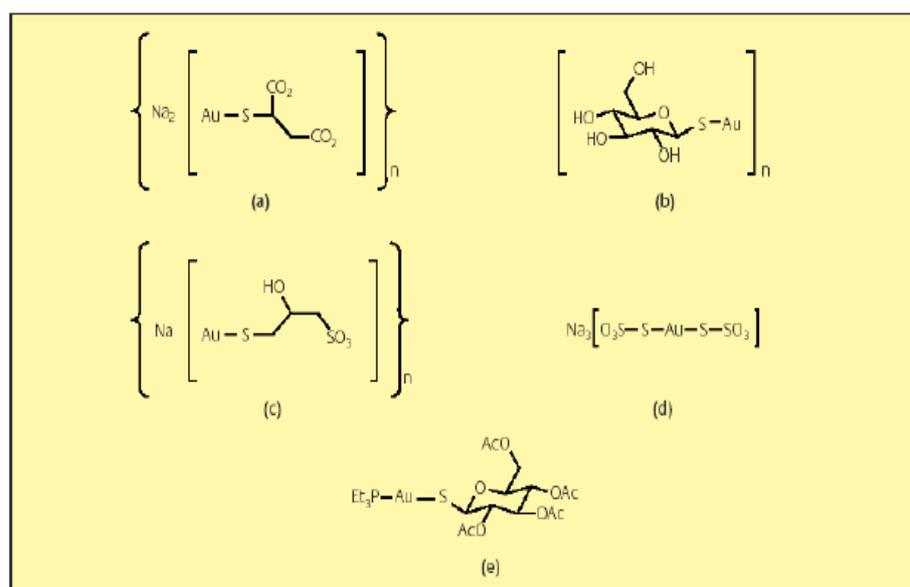


Fig 3.1-alcuni esempi di tiolati di oro(I) aventi attività contro le artriti e anti tumorali: (a)Myocrisin, (b) Solganol, (c) Allochrysin Limière, (d) Sanocrysin e (e) auranonfin.

L'uso dell'oro nel campo delle vernici e delle decorazioni è noto da circa quattro secoli, ma fino alla fine del XIX secolo ci si limitava a disperdere polvere d'oro in materiali resinosi naturali: dopo riscaldamento intorno a 400-800° C e dopo lucidatura, si otteneva un film d'oro lucente[61].

Successivamente, la ricerca si è rivolta verso lo studio dei tiolati d'oro (I) come precursori di film in condizioni sempre più blande, necessarie per l'applicazione a materiali sensibili al calore come plastica, fibre tessili, etc. In particolare, si sono indagate le proprietà di vari tiolati differenti (primari, secondari, terziari, aromatici e alifatici) per cercare di stabilire un legame tra temperatura di metallizzazione (la temperatura oltre la quale il tiolato si decompone a metallo), qualità del film d'oro ottenuto e struttura del composto (che spesso si presenta sotto forma di sistema polinucleare più o meno complesso). In realtà, si è

ancora lontani dal razionalizzare tale correlazione anche perché risultano ancora oscuri alcuni stadi di tale metallizzazione. La ricerca si è rivolta anche verso l'ottenimento di tiolati il cui odore sia il più possibile tollerabile e in grado di solubilizzarsi in solventi come acqua, cloroformio.

Negli ultimi anni l'attenzione si è spostata verso l'uso di nanoparticelle d'oro stabilizzate tramite leganti tiolo. La ricerca in questo settore si sta occupando di riuscire a controllare le dimensioni delle nanoparticelle e di stabilire la correlazione tra tali dimensioni, la temperatura di metallizzazione e la qualità del film che si ottiene. Per moltissimo tempo, l'oro è stato considerato come un metallo di scarso interesse dal punto di vista della catalisi ed è stato studiato più nella speranza di amplificare o modificare l'attività catalitica di altri metalli. Negli ultimi anni, si è, [62] però, scoperto che le proprietà catalitiche cambiano completamente quando le dimensioni vengono ridotto a pochi nanometri. Nanoparticelle d'oro possono essere usate per catalizzare una vasta gamma di reazioni che trovano potenziale applicazione nel controllo dell'inquinamento, nei processi chimici e nelle celle a combustibile in alcuni casi sistemi supportati a base d'oro possono arrivare ad essere le migliori soluzioni catalitiche esistenti.[63] Tra le reazioni più importanti in cui possono essere sfruttati catalizzatori a base d'oro sia in fase eterogenea, sia in fase omogenea, è possibile ricordare: l'ossidazione di CO a basse temperature, l'idroclorurazione di acetilene, la combustione catalitica di idrocarburi, l'idrogenazione di CO, e la carbonilazione di olefine.[64]

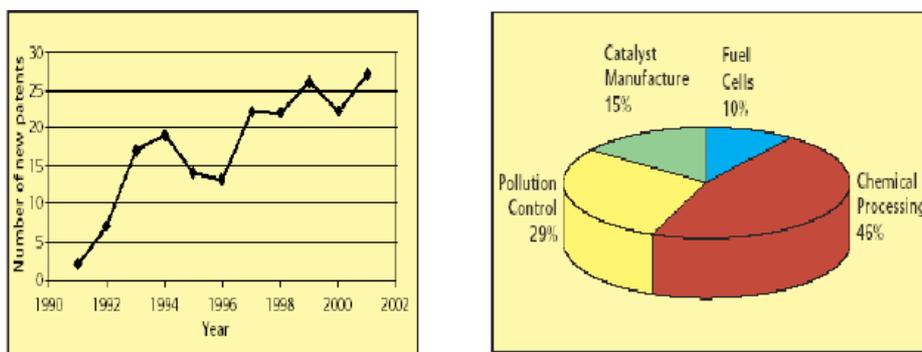


Fig.3.2- numero di brevetti su catalizzatori a base d'oro e suddivisione di tali brevetti per area diimpiego dei catalizzatori.

In tale campo diventa di cruciale importanza il controllo delle dimensioni e della forma delle nanoparticelle, poiché tali parametri hanno un'influenza enorme sulle proprietà catalitiche di tali sistemi.[65]

L'oro trova anche molte applicazioni nel campo delle nanotecnologie,[66] soprattutto nel campo dell'elettronica e dell'elettricità. E' possibile costruire microfili a base di nanoparticelle d'oro, chemosensori sfruttando la luminescenza di composti d'oro, macchine molecolari, materiali otticamente attivi, vernici che cambiano colore a seconda della luce etc.

I tiolati di oro (I) sono composti particolarmente stabili a causa della particolare affinità esistente tra il metallo e lo zolfo: infatti, lo ione Au^+ rientra nella categoria degli acidi di Lewis "soft", cioè, è ricco di elettroni, polarizzabile e di grosse dimensioni, e, come tale, preferisce come leganti basi di Lewis "soft" come lo zolfo. Per questo motivo, composti di oro(I) con leganti all'ossigeno o all'azoto (basi "hard", piccole e poco polarizzabili) sono molto più difficili da preparare. È possibile trovare indicazioni differenti sulla stabilità di tutti questi composti. In generale, tali derivati risultano stabili all'aria e all'umidità atmosferica a temperatura ambiente, quando si trovano allo stato solido.

3.2-Cenni sulla chimica dei Mercaptidi

Come anticipato, i precursori più adeguati all'ottenimento di nanoparticelle in matrice polimerica sono i *mercaptidi metallici*, composti solfororganici di formula bruta $Me_x(SR)_y$, noti anche col nome di *tiolati*, in quanto composti assolutamente atossici e quindi facilmente maneggiabili, apolari e pertanto compatibili con la maggior parte dei polimeri coniugati, sufficientemente stabili a temperatura ambiente e, nel contempo facilmente decomponibili termicamente o fotochimicamente.

I mercaptidi non sono disponibili in commercio, ma possono ottenersi mediante una semplice procedura di sintesi. La tecnica di preparazione consiste in genere nella precipitazione del composto solfororganico in un ambiente alcolico da una miscela del sale

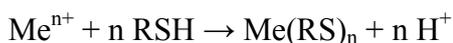
metallico d'interesse ed un opportuno tiolo. Essi sono, infatti, generalmente insolubili in soluzioni alcoliche, quindi precipitano rapidamente e completamente.

La precipitazione del composto avviene attraverso le seguenti reazioni:

- **Dissoluzione del sale**



- **Precipitazione del mercaptide**



I mercaptidi ($\text{Me}_x(\text{SR})_y$) sono composti solfororganici la cui struttura è definita da un atomo metallico legato ad uno o più atomi di zolfo ciascuno portante una catena alchilica. A causa della presenza di orbitali vacanti sull'atomo metallico (d ed f) e di doppietti elettronici solitari sugli atomi di zolfo, il mercaptide forma spesso strutture polimeriche. La loro struttura può essere diversa in dipendenza del gruppo R che viene utilizzato. Infatti, R può essere ad esempio un alchile, un arile, ecc., con un numero di atomi di C che può variare notevolmente.

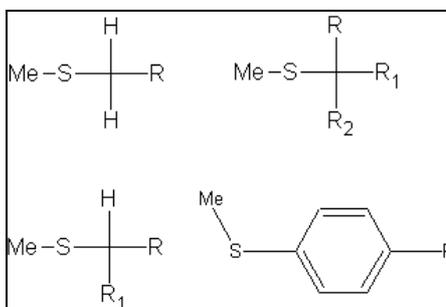


Fig.3.3- *Struttura dei Mercaptidi*

Esistono numerosi casi in cui la presenza dell'atomo metallico permette forme molecolari piuttosto differenti, attraverso questi legami intermolecolari, con la formazione in pratica di strutture polimeriche (Fig 3.4).

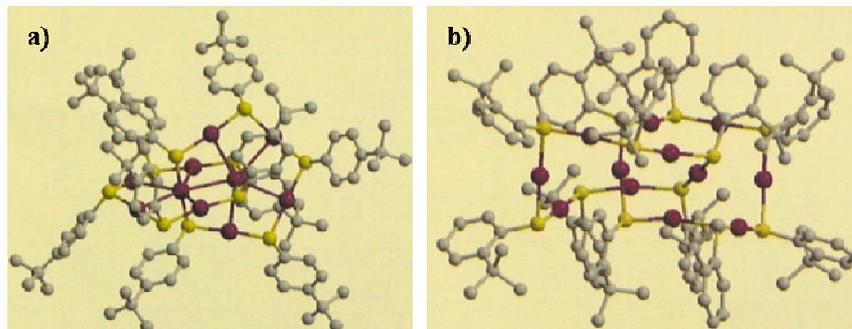


Figura 3.4 Esempi di mercaptidi a struttura polimerica: a) $\text{Au}_{10}(\text{SR})_{10}$, dove $\text{R} = \text{p-tert-butylphenyl}$, b) $\text{Au}_{12}(\text{SR})_{12}$ dove $\text{R} = \text{o-tert-butylphenyl}$.

Le sfere rosse sono Au, quelle gialle S e le grigie rappresentano R.

I mercaptidi di mercurio, rame, argento, oro, piombo, cadmio, zinco, magnesio, calcio cobalto, zinco sono ben noti.

Si è già riferito dell'importanza dei mercaptidi di oro; un altro esempio molto noto in letteratura è il Dodecyl-mercaptide di Argento [67] da cui è possibile trarre delle informazioni generalizzabili a tale classe di composti.

Esso presenta la particolare struttura bilayers, ovvero lamelle parallele di atomi di zolfo e di argento su cui si estendono da entrambi i lati, quasi perpendicolarmente, lunghe catene idrocarburiche. In figura 3.5 viene riportata la struttura del dodecyl-mercaptide (o normal alcantiolato) di argento in termini di disposizione spaziale delle lamelle (a sinistra) e di impaccamento degli atomi di zolfo e di argento all'interno di ciascuna lamella (a destra).

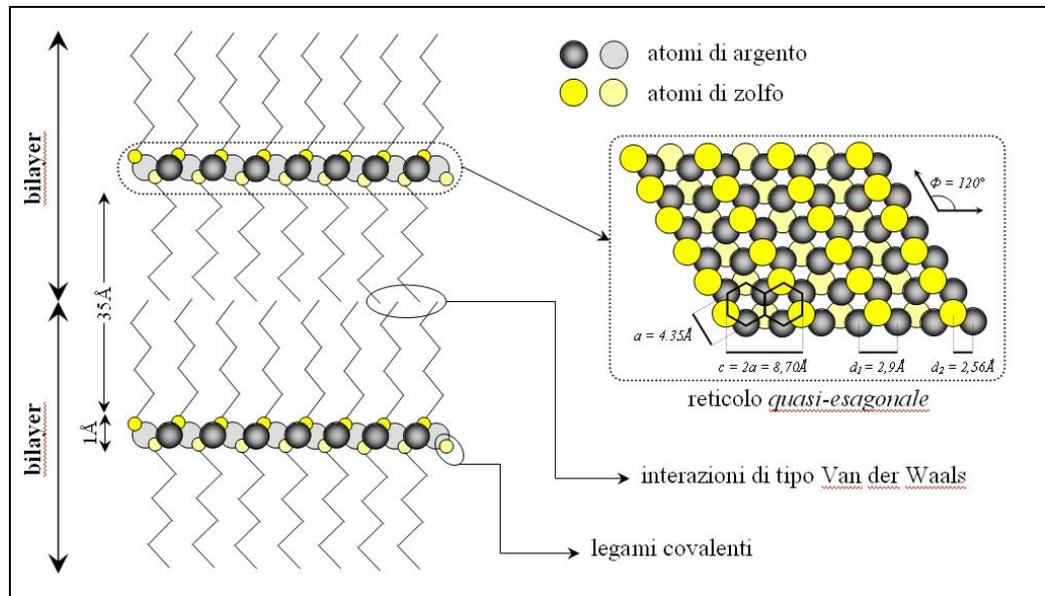


Fig3.5.-Struttura del Dodecyl-mercaptide di Argento

Come detto, i mercaptidi di metalli di transizione sono composti idrofobi, [68] quindi molto solubili in solventi organici apolari. La natura idrofoba è da attribuirsi al legame covalente eteropolare Me-S, a separazione di carica di piccola entità, sia per la scarsa elettronegatività dell'atomo di zolfo che per la modesta elettropositività del metallo di transizione, mentre la restante parte della molecola risulta apolare per la presenza dei residui idrocarburici legati allo zolfo.

Per tali motivi i mercaptidi sono assolutamente compatibili con i polimeri (che sono in genere apolari) con cui formano sistemi omogenei. Infine, le temperature di decomposizione dei mercaptidi ($\text{Mex}(\text{SR})_y$) non sono troppo elevate (tra i 150 ed i 300 °C), quindi facilmente gestibili.

3.3-Materiali e Metodi

La scelta dei polimeri da utilizzare come host phase, mezzo di crescita dei nanocristalli di oro, è ricaduta sul polivinilacetato (pVAc, Aldrich), polistirene (PS, Aldrich, polimetilmetacrilato (PMMA, Aldrich) e polivinilalcol (pVA, Aldrich). Di seguito vengono brevemente illustrate le maggiori caratteristiche chimico-fisiche, nonché gli utilizzi per i quali tali polimeri vengono più soventemente impiegati

3.3.1 Polistirene (PS)

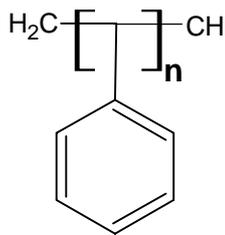


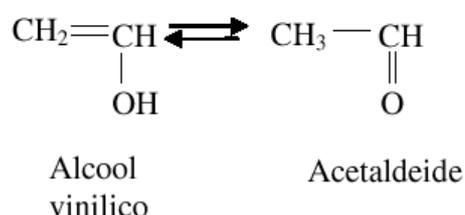
Fig.3.6 Formula di struttura del Polistirene (PS)

Il Polistirene è un polimero amorfo e apolare è risultato utile allo nostro scopo sia perché è risultato essere stabile alle temperature di degradazione dei mercaptidi sia per le sue ottime proprietà ottiche e la sua facile lavorabilità.

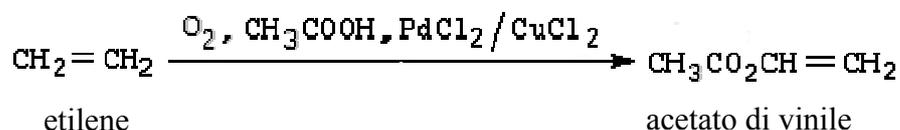
3.3.2 Alcool polivinilico (pVA)

L'alcool polivinilico è un polimero termoplastico e atattico, solubile in acqua e insolubile nei principali solventi organici che trova molte applicazioni nelle industrie farmaceutiche, cosmetiche, alimentari, sia puro che in miscela con altri polimeri. È un polimero parzialmente cristallino con un grado di cristallinità pari circa al 50%. Fu ottenuto per la prima volta nel 1924 da Herrman ed Hanel dal polivinilacetato mediante idrolisi in etanolo con idrossido di potassio.

Attualmente viene sintetizzato per idrolisi del polivinilacetato, poiché l'alcool vinilico è un composto instabile che traspare spontaneamente ad aldeide acetica secondo la reazione:



L'acetato di vinile è ottenuto per ossidazione di etilene e acido acetico in presenza di PdCl₂, CuCl₂ come catalizzatore (processo Wacker).



L'acetato di vinile polimerizza spontaneamente; il poliacetato di vinile è in figura:

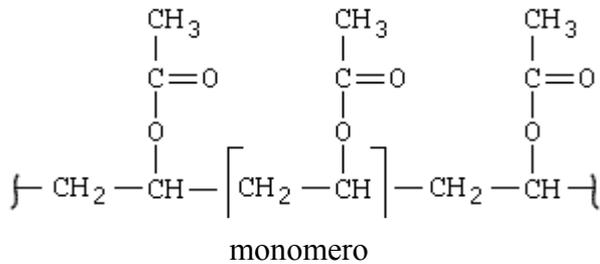


Fig3.7-*poliacetato di vinile*

Da questo polimero si deriva il pVA

3.3.3 Polimetilmetacrilato (PMMA)

Il polimetilmetacrilato (**PMMA**) è un polimero termoplastico, amorfo e trasparente ottenuto per polimerizzazione del metacrilato di metile estere dell'acido metacrilico.

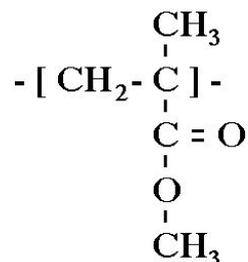


Fig.3.8-*formula di struttura del PMMA*

Questo materiale fu sviluppato nel 1928 in vari laboratori e immesso sul mercato nel 1933 dall'industria chimica tedesca Röhm. Il PMMA è trasparente alla luce infrarossa fino a 2800 nm, mentre la luce di lunghezze d'onda maggiore viene sostanzialmente bloccata. Esistono specifiche formulazioni di PMMA atte a bloccare la luce visibile e a lasciar passare la luce infrarossa di un dato intervallo di frequenze (usate, ad esempio, nei telecomandi e nei sensori rivelatori di fonti di calore). Tra gli esempi delle sue applicazioni si annoverano i fanali posteriori delle automobili, le barriere di protezione negli stadi e le grandi finestre degli acquari. Viene usato anche nella produzione dei "laser disc"

(videodischi) e occasionalmente nella produzione dei DVD. La vernice acrilica consiste essenzialmente di una sospensione di PMMA in acqua, stabilizzata con opportuni composti tensioattivi, dato che il PMMA è idrofobo. Il PMMA possiede un buon grado di biocompatibilità con i tessuti umani, viene per questo usato nella produzione di lenti intraoculari. Anche le lenti a contatto rigide sono realizzate con questo polimero. In ortopedia il PMMA è usato come "cemento" per fissare impianti, per rimodellare parti di osso perdute o "riparare" vertebre fratturate. Il PMMA è un materiale sensibile alla corrente che lo attraversa e perciò viene utilizzato anche nell'industria microelettronica nei processi di litografia elettronica. Utilizzato pure per l'elevata conducibilità della luce viene impiegato anche per la realizzazione di fibra ottica.

3.3.4 Polivinilacetato (PVAc)

Il polivinilacetato è un polimero vinilico, atattico e quindi amorfo; polimeri stereoregolari di questa famiglia non sono stati prodotti commercialmente.

Il polivinilacetato è prodotto per polimerizzazione radicalica del vinilacetato a sua volta preparato attraverso addizione in fase vapore dell'acido acetico all'acetilene.

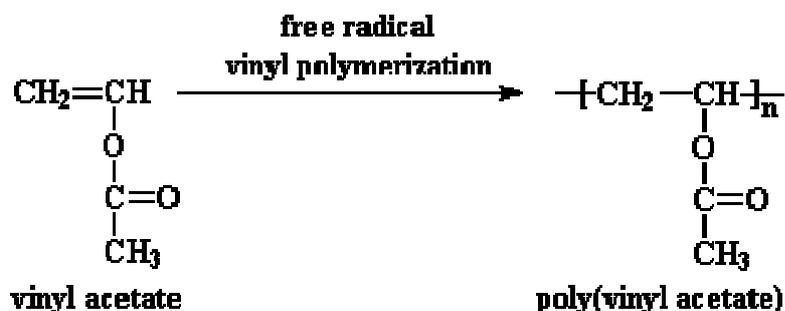


Fig.3.9- polimerizzazione vinilica

Il polivinilacetato ha una temperatura di transizione vetrosa che risulta leggermente superiore alla temperatura ambiente (29°): tenendo conto che la temperatura di metallazione dell'oro è pari a 130 °C, e che quindi la temperatura di processo è dell'ordine del centinaio di gradi centigradi, si può ben immaginare che a queste temperature il polimero si trovi in fase di liquido viscoelastico consentendo così una più agevole “esplorazione” dei piani cristallografici energeticamente convenienti per l'adsorbimento selettivo da parte delle catene polimeriche; il peso molecolare scelto inoltre tiene conto del fatto che alti pesi molecolari dei polimeri matrice, prevengono con maggior efficienza la flocculazione tra le particelle.

I gruppi carbossilici laterali del polimero inoltre, hanno una fondamentale funzione chelante: si ipotizza infatti che il legame di coordinazione ossigeno-oro sortisca l'azione chelante responsabile del fisiadsorbimento delle catene polimeriche sulle superfici metalliche in crescita; diversamente gruppi laterali di polimeri come il polistirene, non garantiscono lo stesso effetto a causa delle deboli interazioni di tipo dipolo-dipolo tra le superfici metalliche e il benzile, come mostrato schematicamente nella figura seguente.

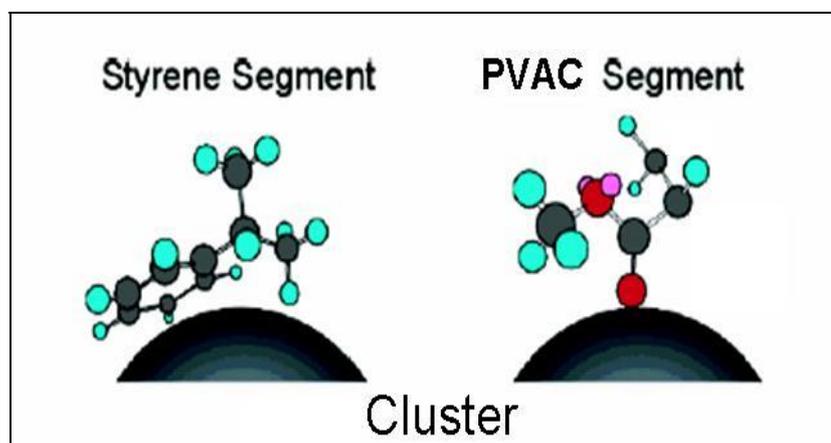


Fig.3.10-interazione tra gruppi funzionali del polimero e cluster

La tabella seguente mostra alcune caratteristiche chimico-fisiche dei polimeri utilizzati:

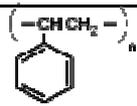
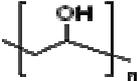
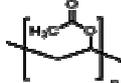
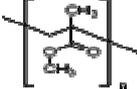
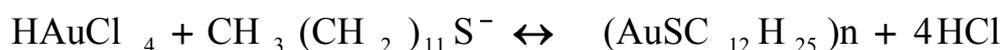
Polymer	Tg (°C)	M _w (g/mol)	Coating-solvent	Side-group structure
Polystyrene	95	230.000	Chloroform	
Poly(vinyl alcohol)	81	10.000	Ethylene glycol	
Poly(vinyl acetate)	28	242.700	Chloroform	
Poly(methylmethacrylate)	121	350.000	Tetrahydrofuran	

Tabella-3.1-Caratteristiche fisico-chimiche dei polimeri utilizzati

3.3.5 Preparazione delle blend polimero-mercaptide e loro trattamento termico

Per la preparazione del *t-dodecil-mercaptide di Oro* [(AuSC₁₂H₂₅)_n] è stato impiegato come precursore metallico l'acido tetracloro aurato (HAuCl₄*3H₂O), Aldrich, 95%. Il sale metallico è stato, inizialmente, disciolto in etanolo (CH₃CH₂OH, Aldrich, 98%) e alla soluzione così ottenuta, sottoposta ad agitazione magnetica, è stata aggiunta goccia a goccia una miscela di etanolo e dodecantiolo (CH₃ (CH₂)₁₁SH), Aldrich, 98%). L'ammontare dei reagenti utilizzati sono in rapporto stechiometrico secondo la seguente reazione:

Le reazioni nel caso dell'oro sono:



Il sistema, viene posto in agitazione a temperatura ambiente per circa 4 ore. Al termine del processo di reazione il prodotto viene recuperato mediante filtrazione sotto vuoto, lavato ripetutamente con etanolo, per eliminare il disolfuro prodotto, e lasciato asciugare sotto cappa chimica a temperatura ambiente.

Per la preparazione delle blend polimero-mercaptide è stata seguita la medesima procedura per ogni polimero utilizzato, scegliendo il solvente opportuno compatibilmente con la natura chimica dei polimeri utilizzati e del mercaptide.

È stata preparata una soluzione di polimero (Mw 230,000, Aldrich) in solvente (cloroformio CHCl_3 , per il polivinilacetato e polistirene, Aldrich, 98% Tetraidrofurano THF per il polimetilmetacrilato e glicol etilenico per l'alcool polivinilico) a cui è stata aggiunta una soluzione di mercaptide in solvente. La soluzione ottenuta è stata sottoposta ad ultrasuoni al fine di rendere il sistema perfettamente omogeneo. Successivamente la soluzione sono state versate in una petri disc di vetro o alluminio dove La blend polimero-mercaptide viene ottenuta mediante "solution casting" della soluzione (figura 3.3.5.1) a questo proposito va ricordato che la velocità di evaporazione del solvente è un parametro di considerevole importanza ai fini di una efficace diffusione del mercaptide all'interno della fase host; è necessario pertanto evitare velocità di evaporazioni elevate consentendo così una maggiore omogeneità di distribuzione del mercaptide nella soluzione polimerica.



Fig.3.11 -Esempio di blend polimero-mercaptide prima del trattamento termico

Tutte le blend preparate sono al 10% in peso di mercaptide rispetto al quantitativo di polimero. Tale valore di concentrazione deriva da precedenti valutazioni sulla concentrazione ottimale della blend che naturalmente risulta essere dipendente da un valore massimo di solubilità del mercaptide in polimero.

La blend polimerica-mercaptide viene sottoposta a trattamento termico affinché avvenga la decomposizione del precursore all'interno della matrice.

La decomposizione termica, che può portare o alla formazione della fase metallica o del solfuro metallico, avviene attraverso tre stadi:

- decomposizione del precursore con formazione di atomi o molecole;
- nucleazione di questi ultimi;
- crescita dei nuclei.

La ridotta dimensione media degli atomi o delle molecole di solfuro, ne consente, una volta prodotti, la migrazione per diffusione all'interno della matrice ed in ultimo il processo di separazione di fase dopo che la loro concentrazione corrisponderà alla soglia di nucleazione.

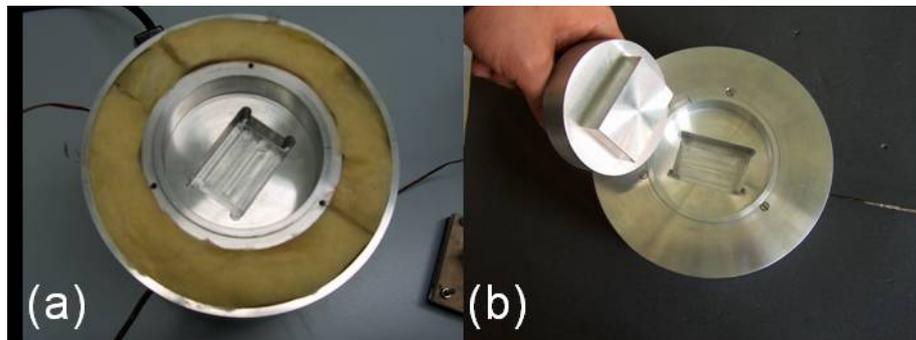
Il prodotto finale di questo processo è stato un nanocomposito costituito da una matrice polimerica in cui sono inclusi sistemi nanocristallini di diversa natura.

La necessità di garantire condizioni di processo quanto più uniformi e controllabili possibile ha suggerito la progettazione e la realizzazione di sistema per il trattamento di annealing termico delle miscele polimero-precursore preparati.

Il sistema realizzato è mostrato in figura:



Fig.3.12-sistema per il controllo termico dell'annealing



*Fig.3.13-materiale coibentante nella camera (a)
incavo ricavato per alloggiare campione (b)*

Esso è costituito da corpo cilindrico in alluminio (con buone caratteristiche di conducibilità termica dunque), nella quale è stato ricavato un alloggiamento in posizione tale da assicurare al film polimerico condizioni di temperatura uniformi: mediante un sistema di controllo per la temperatura infatti, è stato possibile, quindi, fissare la temperatura a cui si vuole far

avvenire il trattamento termico verificando al contempo che durante il processo essa resti costante mediante una termocoppia che monitora il valore di temperatura all'interno del sistema: in questo modo vengono scongiurati al campione pericolosi gradienti di temperatura sia sulle superfici estese del film sia lungo la dimensione verticale: tali gradienti termici ovviamente non consentirebbero la riproducibilità e il controllo dell'intero trattamento termico.

Riproducibilità e controllo del trattamento termico sono inoltre assicurati dal controllo termico di cui è provvista la camera: ciò ha assicurato condizioni di temperatura costante durante l'annealing.

Supportati da un'accurata caratterizzazione termica compiuta sui mercaptidi, che chiariremo nel capitolo successivo, sono stati scelti i parametri di processo cioè temperatura e tempo di trattamento termico: 150 °C per 1 ora

3.4 Caratterizzazione morfologico-strutturale

La caratterizzazione morfologica e strutturale dei campioni ottenuti è stata eseguita mediante diffrazione a Raggi X (Rigaku DMAX-IIIC), Microscopia a Trasmissione Elettronica (Philips EM208S). e microscopio a forza atomica (*INanoscope IIIA, Digital Instruments*)

3.4.1-Diffrazione a Raggi X

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere o allo stato solido.

I pattern XRD contengono informazioni sulla composizione e sulle fasi cristallografiche del materiale, sulle dimensioni dei cristalli, sugli strain del reticolo, sulle caratteristiche di bordo grano. Analisi qualitative, la determinazione della struttura cristallina del materiale per esempio, può essere ottenuta grazie ad una comparazione del diffrattogramma ottenuto da un esemplare con un gran numero di schemi presenti nel database ufficiale. Tale procedura è particolarmente significativa per materiali nanocristallini che possono contenere diverse fasi cristallografiche, incluse fasi amorfe o altamente disordinate, e per nanocristalli la cui struttura può essere differente da quella del corrispondente solido di volume per effetto dei difetti superficiali.

La diffrazione a raggi X è ottenuta come “riflesso” di un fascio di raggi X da una famiglia di piani atomici paralleli ed equidistanti, seguendo la legge di Bragg: quando un fascio di raggi X monocromatici con lunghezza d'onda λ è incidente su un piano reticolare con un angolo θ , si crea una diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (con una distanza d) è un multiplo della lunghezza d'onda

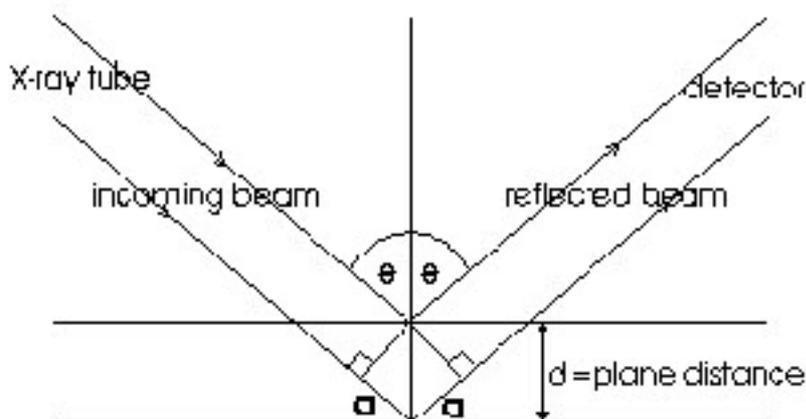


Fig.3.14-diffrazione di raggi x

Molte altre indagini possono venire effettuate con l'aiuto della diffrazione a raggi X.

Tensione residua: le forze che risultano da una piccola compressione o dilatazione delle distanze d . Con la diffrazione a raggi X è possibile misurare lo sforzo (la deformazione dal reticolo originale) e la tensione è calcolata grazie alla conoscenza delle costanti elastiche del materiale.

Trama: E' l'orientamento preferito dei cristalliti in un esemplare. Se è presente una trama nel materiale, l'intensità della linea di diffrazione cambia con l'orientamento del campione rispetto al fascio d'incidenza.

Dimensioni del cristallite e microtracce: Queste informazioni vengono ottenute grazie all'analisi dell'ampiezza e della forma delle linee di diffrazione

Thin film: Tenendo il fascio d'incidenza ad angoli bassi, è possibile investigare le proprietà dei molteplici strati, minimizzando l'interferenza del substrato. Allo stesso modo la riflettometria può essere effettuata.

Analisi strutturale: La diffrazione a raggi X viene utilizzata per indagare la struttura cristallografica del materiale. La posizione e le relative intensità delle linee di diffrazione possono essere correlate alla posizione degli atomi nella cellula unita, ed alle sue dimensioni. L'indicizzazione, le modifiche strutturali e la simulazione possono essere ottenuti con specifici programmi di computer.

Infatti, le dimensioni finite dei cristalli risultano in un allargamento delle righe di diffrazione nel diffrattogramma di raggi X. Questo può essere compreso per semplice analogia con la diffrazione ottica, se si considera che in un cristallo di dimensioni finite il numero di raggi riflessi dai successivi piani reticolari, che si sommano producendo interferenza costruttiva e distruttiva, è finito e perciò essi non si rinforzano o si cancellano completamente. Inoltre, sia gli strain inhomogenei di reticolo, cioè le variazioni delle costanti reticolari, che i difetti strutturali, risulteranno anch'essi in un allargamento dei picchi di diffrazione. Tutti e tre gli effetti sono spesso presenti contemporaneamente, sebbene i difetti strutturali possano allargare preferenzialmente alcune righe piuttosto che altre.

Un trattamento semplice dell'allargamento dovuto alle dimensioni finite risulta nell'equazione di Scherrer:

$$D = k \frac{\lambda}{\beta \cos \vartheta} \quad (3.1)$$

dove D è la dimensione media dei cristalli perpendicolare alle fasi riflettenti
 λ è la lunghezza d'onda dei raggi X

θ è l'angolo di Bragg

β è l'allargamento dovuto alle dimensioni finite

k è una costante il cui valore è vicino all'unità ed è correlato sia alla forma dei cristalli che al modo in cui β è definito (cioè ampiezza a mezza altezza -FWHM- o ampiezza integrale rapporto tra area di picco e massimo di picco). L'equazione di Scherrer può essere utilizzata per ottenere una stima approssimata delle dimensioni dei cristalli quando non ci sono strain inhomogenei e quando la distribuzione delle dimensioni delle particelle è stretta. L'allargamento dovuto alle dimensioni finite, β , può essere determinato dall'ampiezza di riga osservata sperimentalmente, che necessita di essere corretta per gli effetti della risoluzione strumentale, quali le dimensioni finite della fenditura, il doppietto $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ della lunghezza d'onda dei raggi X. Se la forma del picco può essere descritta con una funzione Gaussiana, il quadrato dell'ampiezza di riga è la somma dei quadrati delle ampiezze dovute alle dimensioni finite, alla distorsione di reticolo ed alla risoluzione strumentale.

3.4.2-Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM)

La microscopia elettronica a trasmissione consente di ottenere le informazioni sulle caratteristiche dei materiali sia dal punto di vista morfologico, (dimensioni dei grani e analisi dei difetti), che dal punto di vista cristallografico. A differenza dei più comuni strumenti ottici, il sistema radiante, ottenuto per riscaldamento sottovuoto di un filamento di tungsteno (effetto termoelettrico), è costituito da un fascio di elettroni. Questo, focalizzato tramite lenti elettromagnetiche, attraversa il campione fornendo un'immagine relativa alla struttura interna dello stesso. Per l'analisi una goccia di una soluzione in solvente del campione da analizzare viene posta su una griglia di rame su cui viene depositato un film di carbonio amorfo come mostrato in figura 3.15. Lo strumento utilizzato, Philips EM208S, con una tensione massima di accelerazione del fascio elettronico di 100 Kv è dotato di una telecamera MegaView che ha permesso la digitalizzazione delle micrografie.

Dall'analisi TEM, si possono ricavare le dimensioni delle particelle e la loro distribuzione statistica: ciò consente di costruire delle curve di calibrazione sperimentali in cui le dimensioni dei cristalli sono correlate alla posizione del picco a più bassa energia nello spettro di assorbimento (dimensione media), e al suo allargamento (size distribution).

L'analisi dell'immagine viene compiuta mediante un adeguato programma di analisi SigmaScan Pro 5 per la trasformazione di informazioni visuali in elaborazioni statistiche e grafici.



Fig. 3.15-Campioni depositati su griglia di rame per osservazione al TEM

3.4.3-Microscopia a forza atomica

La microscopia a trasmissione elettronica fornisce informazioni bidimensionali delle particelle indagate, e nel caso di clusters di forma sferica l'informazione tridimensionale è ovviamente superflua; Per nanoparticelle di geometria con più, e differenti piani o assi di simmetria, è di fondamentale importanza essere in grado di conoscerne la struttura tridimensionale, in quanto da essa dipendono le proprietà ottiche, magnetiche, elettriche delle nanoparticelle stesse. [69]

Il microscopio a forza atomica, permette di effettuare analisi non distruttive di superfici, con una risoluzione inferiore al manometro consentendo di osservare in tre dimensioni nanoparticelle eventualmente sulle superfici analizzate.

Il principio di funzionamento di un microscopio a forza atomica è il seguente[70]: una punta molto acuminata, dell'ordine del 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 del nanonewton, provocano una deflessione della leva sulla quale la punta è montata.

Ad un cambiamento di topografia della superficie in esame corrisponde una deflessione della leva, che viene rilevato dalla posizione di un fascio laser, e in seguito un rivelatore che (PSDP) che raccoglie il segnale rilevando l'ampiezza di deflessione in ogni punto (x,y): successivamente il segnale viene tradotto in immagini tridimensionali.

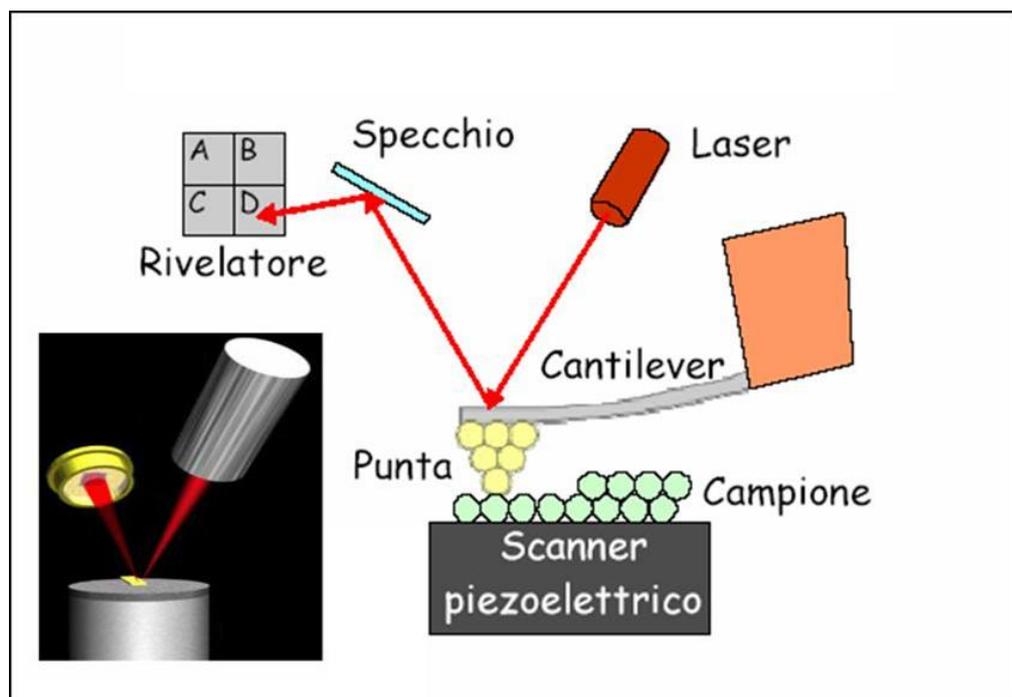


Fig3.16 Principio di funzionamento di un microscopio a forza atomica

I principali metodi di funzionamento di un microscopio a forza atomica sono:

- a contatto (contact mode)
- ad assenza di contatto (non-contact mode)
- a contatto dinamico (dynamic mode).

Nel funzionamento a contatto, la forza agente tra la punta e la superficie campione viene mantenuta costante durante la scansione mantenendo una deflessione costante.

Nella modalità ad assenza di contatto, la microleva viene fatta oscillare esternamente alla, o in prossimità, della sua frequenza di risonanza. L'oscillazione viene modificata dalle forze di interazione tra la punta e la superficie campione; queste variazioni dell'oscillazione in rapporto all'oscillazione esterna di riferimento forniscono informazioni riguardo le caratteristiche del campione. Poiché la maggior parte dei campioni sviluppa uno strato di menisco liquido, mantenere la punta della sonda abbastanza vicina al campione, in modo da rendere queste forze interatomiche rilevabili evitando allo stesso tempo che la punta si blocchi sulla superficie, rappresenta un ostacolo non irrilevante per la modalità ad assenza di contatto in condizioni ambientali normali.

La modalità a contatto dinamico è stata sviluppata al fine di bypassare il problema.

Nel funzionamento a contatto dinamico, la microleva viene fatta oscillare così che possa venire a contatto con il campione ad ogni ciclo e, successivamente, viene applicata la forza necessaria per staccare la punta dal campione.

Gli schemi per i funzionamenti ad assenza di contatto e a contatto dinamico includono la modulazione di frequenza e la più comune modulazione di ampiezza. Nella modulazione di frequenza le variazioni della frequenza di oscillazione forniscono informazioni riguardo alle caratteristiche della superficie campione. Nella modulazione di ampiezza (meglio nota come contatto ad intermittenza o modalità tapping), le variazioni nell'ampiezza di oscillazione producono informazioni topografiche della superficie campione. In aggiunta, le variazioni di fase delle oscillazioni nella modalità tapping possono essere usate per discriminare tra differenti tipologie di materiali sulla superficie.

Il microscopio ad interazione atomica (AFM) presenta diversi vantaggi rispetto al microscopio elettronico. Diversamente da quest'ultimo, che fornisce una proiezione bidimensionale o un'immagine bidimensionale di un campione, l'AFM produce un reale profilo tridimensionale della superficie. Inoltre i campioni analizzati da un microscopio ad interazione atomica (AFM) non richiedono nessun trattamento speciale che in realtà distruggerebbe il campione impedendone il riutilizzo.

Capitolo 4

Risultati Sperimentali e Discussione

4.1 Introduzione

Tutte le fasi di sintesi dei nanocompositi sono state accompagnate da un'accurata caratterizzazione. In particolare la sintesi dei mercaptidi è stata seguita sia da un'analisi morfologica-strutturale tramite diffrazione a raggi X che da un'analisi termica mediante analisi calorimetrica differenziale e termogravimetrica. Ovviamente anche i nanocompositi e le nano particelle sono stati caratterizzati per avere indicazioni morfologiche strutturali, mediante microscopia a trasmissione (TEM), microscopia a forza atomica e diffrazione a raggi X. Infine, per avere informazioni relative alle proprietà ottiche dei materiali ottenuti si è proceduto con una caratterizzazione ottica, mediante spettroscopia in assorbimento.

4.2-Caratterizzazione XRD del mercaptide di oro

Dall'analisi mediante diffrazione a raggi X del mercaptide sintetizzato è stato possibile ottenere importanti informazioni sulla sua struttura cristallografica. Di seguito viene riportato il diagramma di diffrazione ottenuto. Lo spettro XRD del dodecyl-mercaptide di oro (Fig 4.1) mostra, nella regione a basso angolo, due picchi riferibili ai piani (0,1,0) e (0,2,0). L'assenza di periodicità fa presupporre che tale composto non sia caratterizzato da una struttura bilayer, tipica ad esempio del mercaptide di argento.

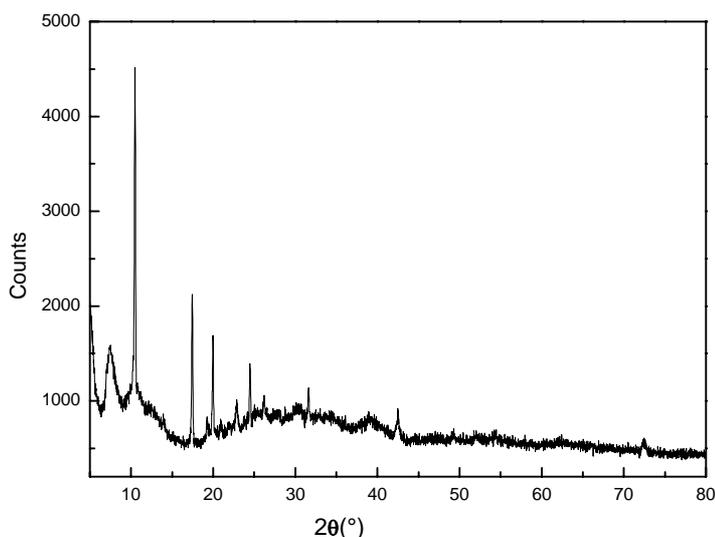


Fig.4.1 Diffrattogramma XRD del dodecyl-mercaptide di oro a temperatura ambiente con radiazione Cu K_{α} ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$)

4.3-Caratterizzazione termica del mercaptide di oro

Per avere informazioni relative al comportamento termico del mercaptide d'oro sintetizzato sono state effettuate misure termogravimetriche (TGA) e analisi calorimetrica differenziale (DSC), registrando la variazione di peso del composto con la temperatura e per valutare le transizioni di fase dei composti quali temperature di fusione, rispettivamente.

In figura 4.2 viene mostrata la TGA del dodecyl-mercaptide di oro, ottenuta riscaldando il campione sotto flusso d'azoto da 25°C a 600°C con un incremento di temperatura di 10°C/minuto.

Nell'inserto è mostrata la derivata della curva da cui è possibile valutare che il composto inizia a perdere peso intorno ai 170°C. È possibile determinare quindi la temperatura di decomposizione del composto che risulta essere circa 220°C.

Dal valore del peso residuo pari al 49,5% è stato possibile confermare l'ipotesi che la decomposizione porta alla formazione di oro metallico.

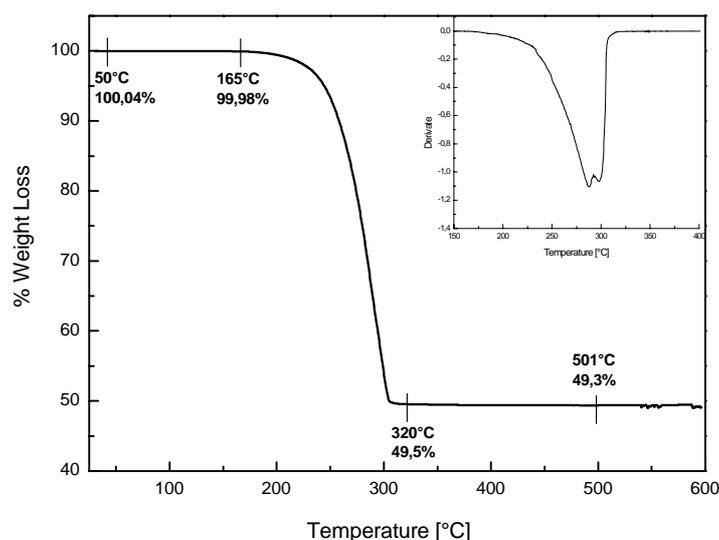
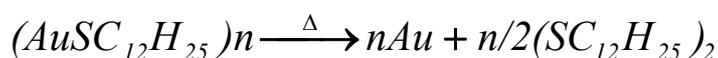


Fig.4.2 TGA del dodecyl-mercaptide d'oro: nell'inserto la derivata della curva.

Infatti, ipotizzando che la decomposizione avvenga seguendo la seguente reazione:



e calcolando le moli di 1gr di mercaptide si ottiene:

$$Moli_{(AuSC_{12}H_{25})_n} = 1 / 398,346 = 2,51038 \cdot 10^{-3}$$

dove $PM_{(AuSC_{12}H_{25})_n} = 398,346$ u.m.a.

ora, le moli di mercaptide corrispondono per stechiometria alle moli di oro formatesi, per cui la massa di oro sarà pari a

$$m_{Au} = 0.4945 \text{ gr}$$

che rappresenta il 49,45 % della massa di mercaptide, cioè il valore teorico della perdita in peso causata dalla degradazione.

Il valore teorico e quello sperimentale concordano confermando pertanto l'ipotesi di meccanismo di reazione per la decomposizione.

Tale caratterizzazione ha inoltre confermato la previsione teorica sulla formazione di solfuri, come prodotto di degradazione dei mercaptidi: essa avviene in dipendenza del valore dell'energia del legame Me-S che deve essere più bassa dell'energia di legame C-S (714 KJ/mol). Infine, tale analisi, si è rivelata molto utile per la scelta più opportuna possibile dei parametri di processo, ovvero temperatura e tempo di trattamento termico delle blend polimeriche: si è scelta la temperatura di 150 °C, prossima a quella di inizio degradazione del composto organo-metallico.

4.4-Caratterizzazione termica delle matrici polimeriche utilizzate

Per verificare che la temperatura di processo fosse compatibile con le proprietà di stabilità ed integrità chimica e dimensionale delle matrici polimeriche scelte, è stato analizzato il comportamento termico del polistirene, del polivinilacetato, polivinalcool e polimetilmetacrilato. In figura 4.3 è mostrata la TGA del polistirene: è possibile osservare una prima perdita di peso intorno a 100°C che è da riferirsi ad un piccolo ammontare di cloroformio utilizzato per la formazione della blend e non completamente evaporato. La decomposizione del polimero avviene a circa 450°C, valore superiore a quelli di decomposizione dei mercaptidi, per cui l'integrità della matrice durante il processo termico, è assicurata.

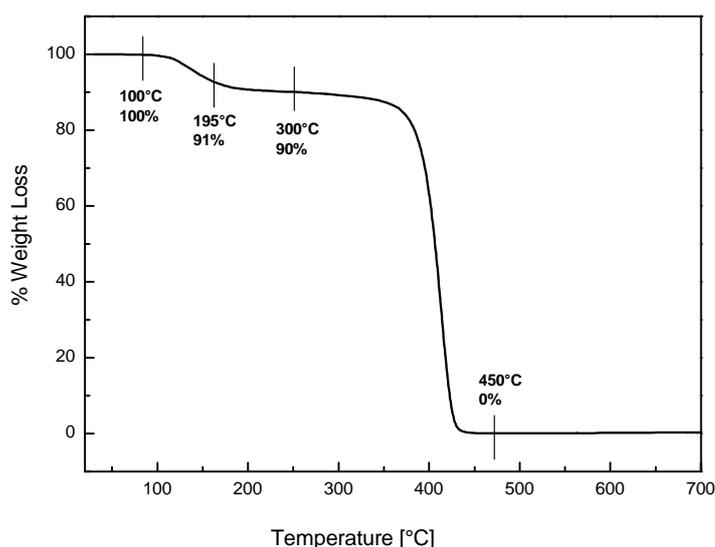


Fig. 4.3-TGA del polistirene.

In figura 4.4 si riporta il termogramma dell'alcool polivinilico. La degradazione termica di questo polimero avviene mediante meccanismi degradativi sequenziali: in generale la

degradazione termica di un polimero è influenzata dalla cristallinità, peso molecolare e dal grado di idrolisi; in questo caso si nota una prima lieve perdita di peso dovuta all'acqua di legame e umidità presente nel polimero; una perdita di peso netta si evidenzia a partire da 250°C, dovuta essenzialmente all'allontanamento di gruppi laterali che condensano in acqua, acido acetico ed acetaldeide; un ultimo evento degradativo cade a partire dai 430 °C: per questi valori di temperatura si ha la degradazione di strutture chimica più pesanti e derivanti dalla degradazione progressiva della catena principale; anche in questo caso, gli eventi degradativi, comunque, avvengono a partire da valori di temperatura ben lontani da quelli di esercizio del trattamento termico delle blend [71]

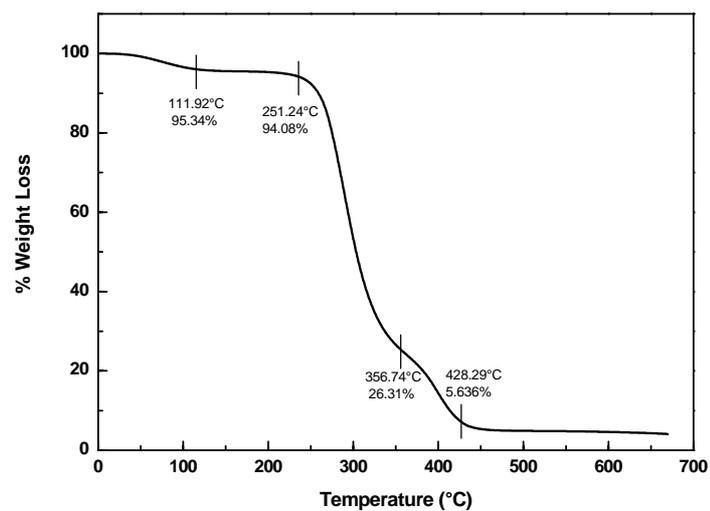


Fig.4.4 TGA del polivinilalcol

Analogamente il polivinilacetato mostra una degradazione termica distinta in fasi sequenziali, e assolutamente compatibile con i valori di temperatura di processo (figura 4.5). La prima e più intensa perdita di peso, infatti, è dovuta alla deacetilazione del polimero ed avviene tra 280 ed i 350 °C. La successiva perdita di peso, di minore entità si colloca a circa 400°C allorquando si ha degradazione del poliene mediante reazione di scissione di catena [72]

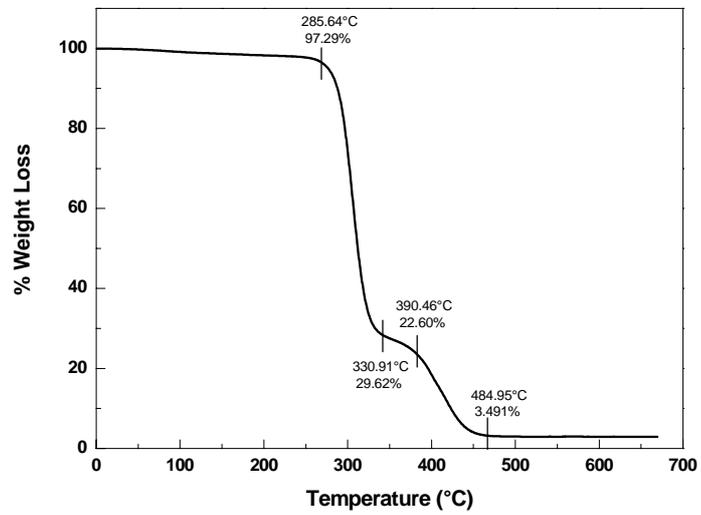


Fig. 4.5 TGA del polivinilacetato

Infine il polimetilmetacrilato, il cui termogramma è riportato in figura 4.6 non mostra eventi degradativi sequenziali, evidenziando una perdita di peso pressoché totale a partire da circa 300 °C, valore di temperatura molto più elevato di quello di annealing delle blend

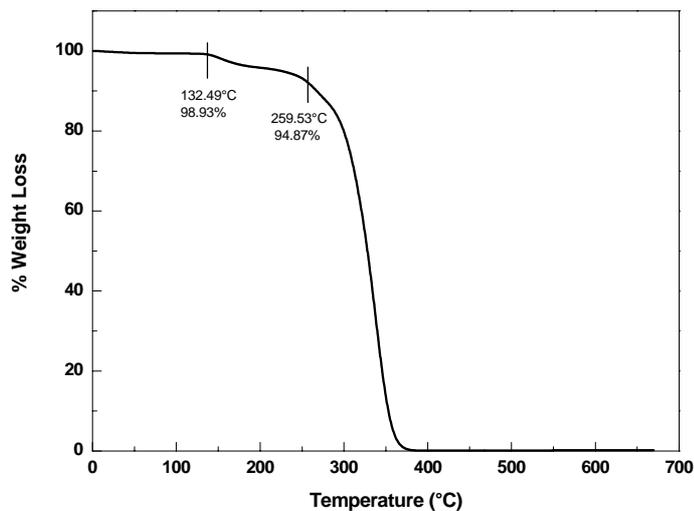


Fig.4.6 TGA del polimetilmetacrilato

Per comprendere ulteriormente il comportamento termico dei composti sintetizzati è stata eseguita anche un'accurata indagine con analisi calorimetrica differenziale (DSC), come accennato all'inizio del paragrafo, per verificare eventuali transizioni termiche dei mercaptide di oro.

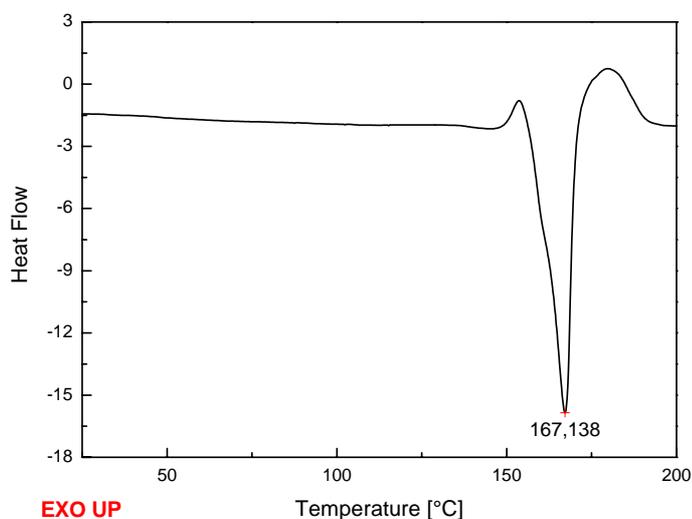


Fig. 4.7 DSC del dodecyl-mercaptide di oro

Le misure sono state ottenute riscaldando il campione, posto in una capsula di alluminio chiusa ermeticamente, da 25°C a 200°C con una velocità di riscaldamento di 10°C/minuto. La figura 4.7 mostra la curva DSC del mercaptide di oro che evidenzia un picco endotermico a 167,138°C da riferirsi alla fusione del composto.

4.5- Caratterizzazione XRD dei nanocompositi

Sui campioni ottenuti dopo il trattamento termico, è stata compiuta un'indagine mediante diffrazione a raggi X al fine di avere informazioni relative sia alla natura del materiale formatosi all'interno della matrice polimerica che alle dimensioni dei cristalli formati.

Nelle figure seguenti vengono indicate per ogni riflesso la famiglia di piani cristallografici corrispondenti mediante indicizzazione di Miller. Tali riflessi corrispondono ai riflessi indicati nelle Power Data File.

Nella figura 4.8 viene riportato lo spettro XRD del nanocomposito Au/PS, da cui è possibile rilevare, oltre al massimo in corrispondenza di $2\theta=21^\circ$ del polistirene i picchi caratteristici dello spettro dell'oro

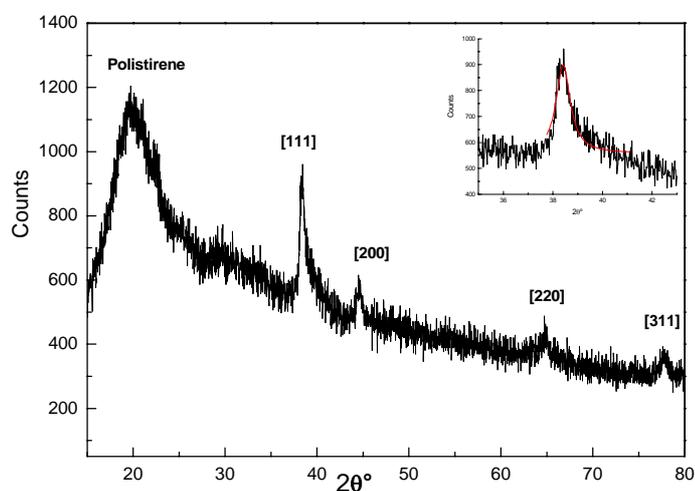


Fig. 4.8- Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di Au/PS a temperatura ambiente con radiazione $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

Dal pattern di diffrazione appare evidente il picco da riferirsi al piano cristallografico [111] ed nonché i picchi riferibili ai piani cristallografici, [200], [220] e [331] dell'oro posizionati a 39°, 43°, 65° e 79°, rispettivamente. In particolare, nell'inserito viene mostrato il picco [111] e la sua deconvoluzione mediante una Lorenziana (curva rossa). Il picco appare slargato suggerendo che le nano particelle formatesi all'interno della matrice sono caratterizzate da una dimensione media maggiore di quelle caratteristiche dei quantum dots.

In questo caso il valore della costante del reticolo cristallino è $a = (3.991 \pm 0.002) \text{ \AA}$, che è leggermente differente del circa il 2% dal valore per Au bulk.

Analogamente il pattern di diffrazione del nano composito oro-pVA, mostra un chiaro riflesso a 39°, corrispondente al piano cristallografico [111] dell'oro; si noti che tale riflesso appare marcatamente slargato, in accordo con la supposizione che le nanosfere di oro originate in matrice di polivinilalcol, hanno dimensione molto maggiore di quelle ottenute in polistirene

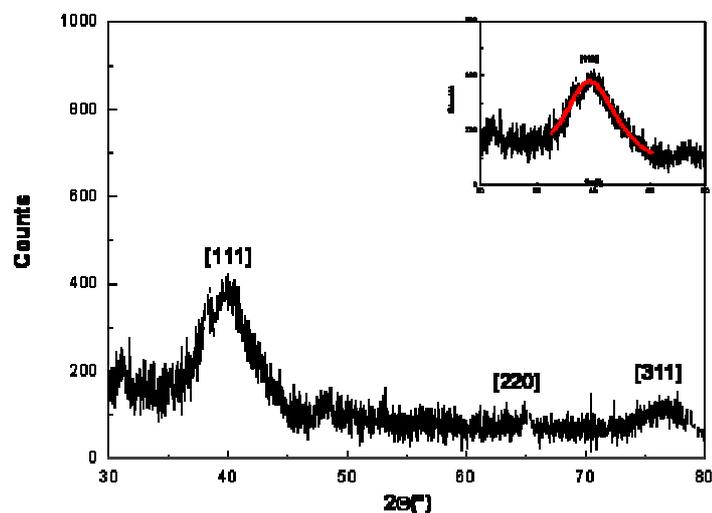


Fig. 4.9 Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di Au/PVA a temperatura ambiente con radiazione Cu K_{α} ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

Tali supposizioni sono state confermate mediante applicazione della formula di Scherrer.

La dimensione dei nanocristalli (diametro D) è stata ottenuta attraverso il valore dell'ampiezza a mezza altezza (FWHM) della curva ottenuta dalla deconvoluzione e usando la formula di Scherrer:

$$D = k \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

dove D è la dimensione media dei cristalli perpendicolare alle fasi riflettenti

λ è la lunghezza d'onda dei raggi X che nel nostro caso per l'uso di un anodo di rame è

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$$

θ è l'angolo di Bragg

β è l'allargamento dovuto alle dimensioni finite

k è una costante il cui valore è vicino all'unità ed è correlato alla forma dei cristalli e nel caso di forme sferiche vale 0,893.

L'applicazione di tale formula, fornisce una dimensione media pari a 4,5 nm \pm 0,8, per l'oro ottenuto in polistirene e 40 nm \pm 0,8 per le nanosfere ottenute in polivinilalcol.

La figura 4.10 mostra il diagramma di diffrazione delle particelle di oro ottenute in polimetilmetacrilato: anche in questo caso appaiono evidenti i riflessi caratteristici del pattern di oro: essi tuttavia, appaiono molto meno slargati ed evidenti, lasciando immaginare che le strutture nanometriche ottenute siano di dimensioni maggiori forma differente da quelle ottenute in polivinilalcol e polistirene

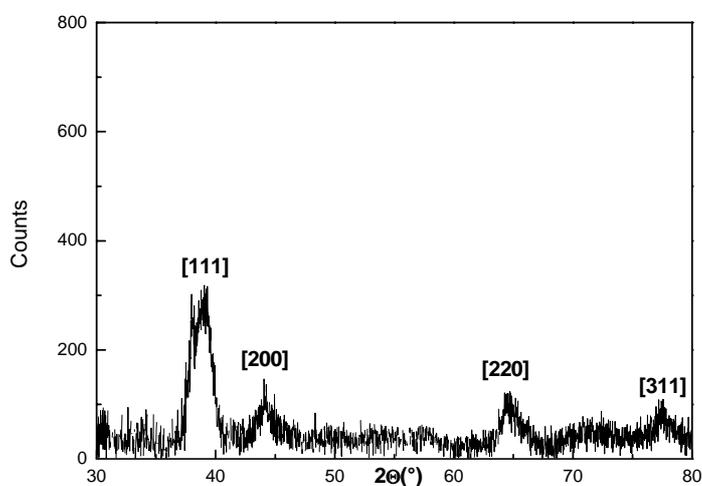


Figura 4.10- Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di Au/PMMA a temperatura ambiente con radiazione Cu K_{α} ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

In figura 4.11 infine, viene riportato lo spettro XRD del nanocomposito Au/pVAc da cui è possibile rilevare, analogamente al caso del polimetilmetacrilato i riflessi caratteristici del pattern dell'oro.; molto meno slargati se confrontati con quelli dell'oro ottenuto in polistirene e alcool polivinilico, in particolare si osserva il riflesso relativo al piano cristallografico [111], che definisce i siti a minor energia superficiale e la cui crescita è tipica per geometrie che vanno dai triangoli agli esagoni, per elementi con struttura cristallina cubica a facce centrate, oro, rame, argento: tale crescita, che si vedrà essere bidimensionale per motivi energetici, tende a contrastare l'insorgenza dei difetti di twinning, ad alta energia e pronti a disporsi su piani a bassa energia come appunto quella della famiglia {111}: i difetti di twinning sarebbero dunque costretti a migrare verso quei piani ai quali verrebbero fisicamente adsorbiti i gruppi laterali dei polimeri, nel tentativo di abbassare l'energia superficiale del sistema in crescita.[55]

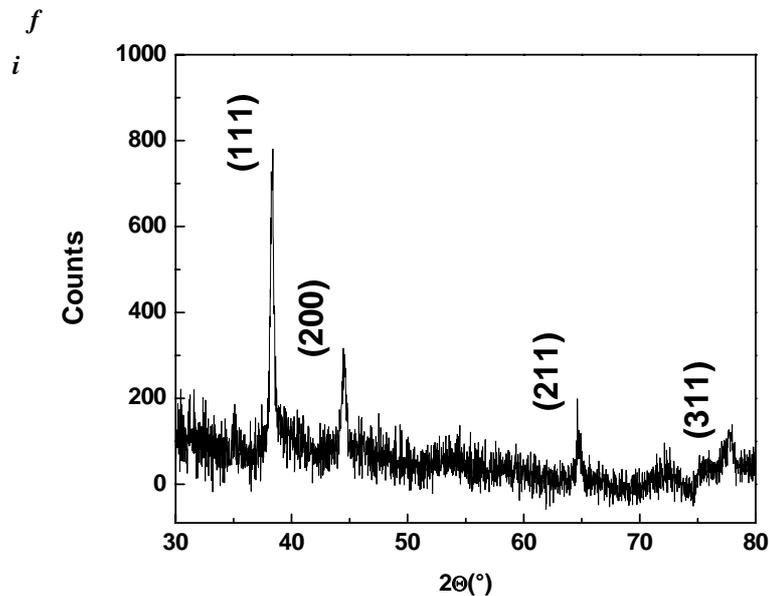


Figura 4.11- Spettro di diffrazione a raggi X di un campione di Au/PMMA a temperatura ambiente con radiazione $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

È importante infine sottolineare che tutti gli spettri XRD sui nanocompositi mostrati se confrontati con quelli dei mercaptidi, mostrati nel paragrafo 3.2, non evidenziano picchi che possono riferirsi ai precursori, questo a dimostrazione che il trattamento termico a cui sono state sottoposte le blend è sufficiente per la completa degradazione del mercaptide.

4.6- Caratterizzazione TEM dei nanocompositi

I campioni ottenuti sono stati analizzati mediante microscopia a trasmissione elettronica (TEM) al fine di avere fondamentali informazioni sulla morfologia dei nanocompositi sintetizzati e soprattutto sulla geometria e dimensione delle nanoparticelle.

La qualità delle micrografie è stata influenzata unicamente dalla presenza della matrice polimerica non conduttiva, ove presente, che causa una ionizzazione della griglia di rame mentre fenomeni di riduzione del contrasto sono stati evitati dalla natura delle nano particelle, conduttive

4.6.1-Caratterizzazione TEM del nano composito Au/PS

In pieno accordo con quanto riscontrato mediante caratterizzazione XRD, la caratterizzazione TEM evidenzia all'interno della matrice polimerica delle nanosfere di dimensione pari a 4 nanometri circa.

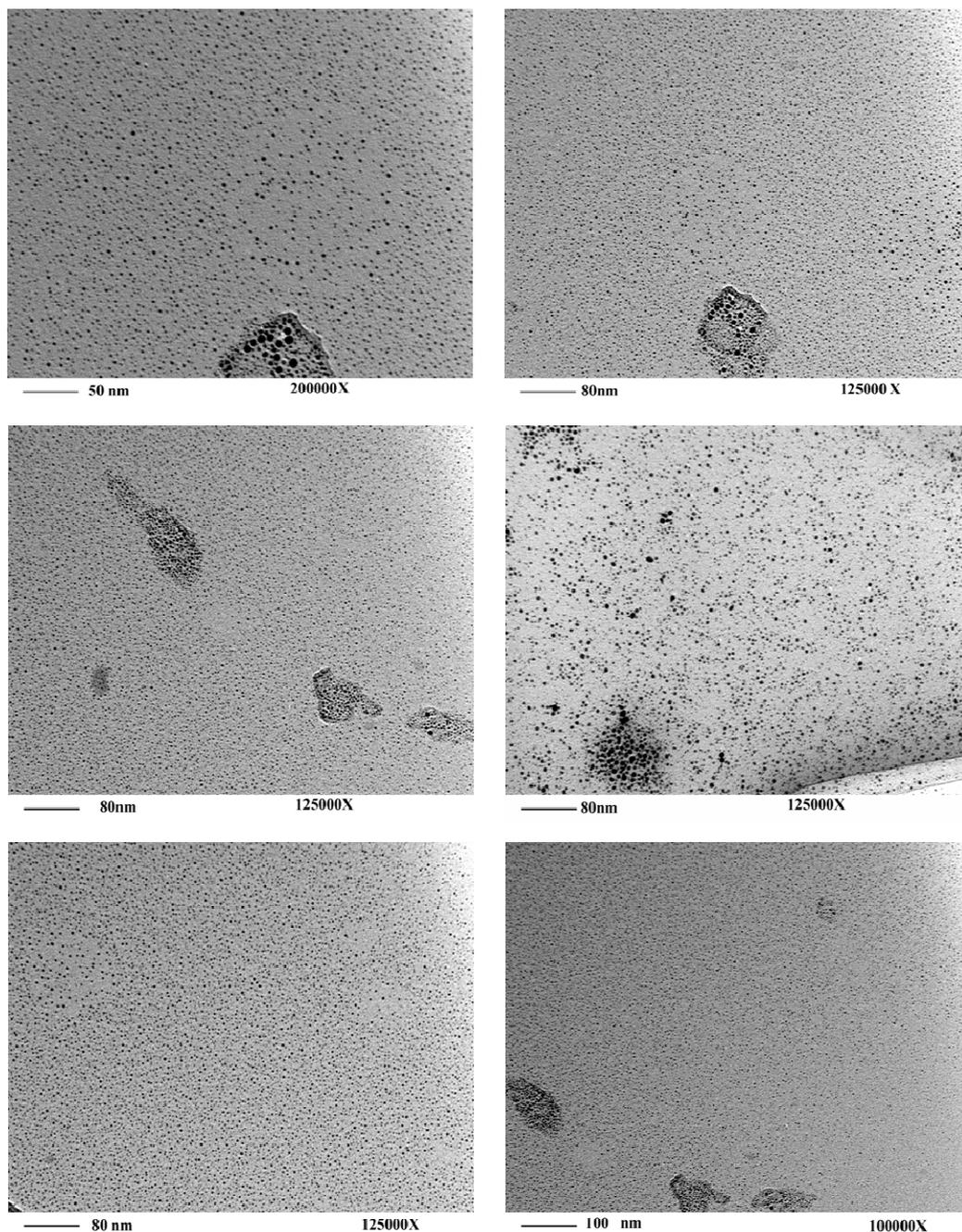


Fig.4.12- Micrografie TEM di un campione di Au/PS.

In particolare nella figura 4.12 viene mostrata un micrografia TEM con relativo istogramma della dimensione media da cui si evince come in queste condizione la dimensione media delle nanoparticelle è di $3,5 \text{ nm} \pm 06$.

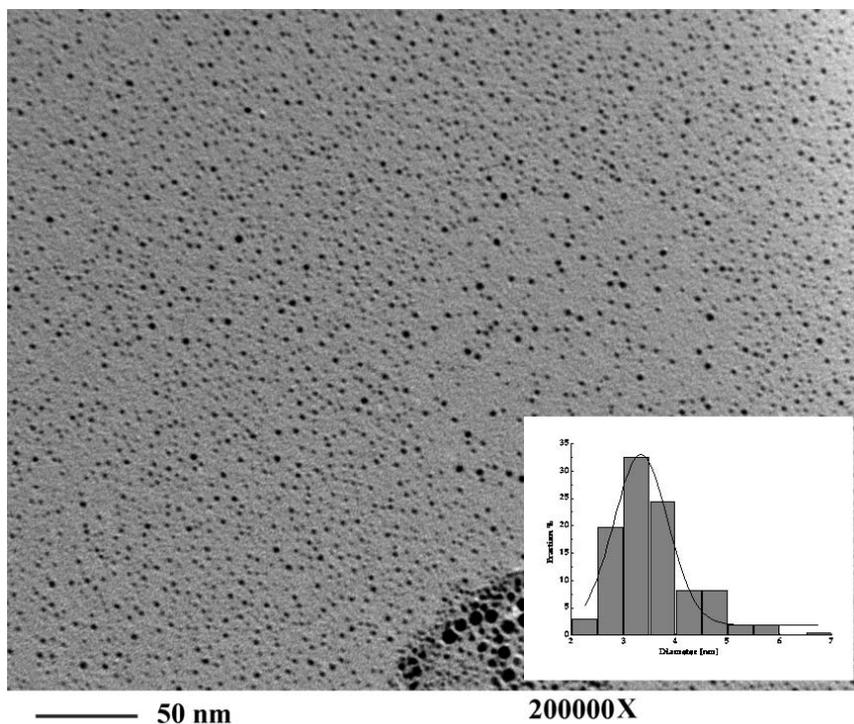


Fig.4.3.2.1.2- Micrografia TEM di un campione di Au/PS.

4.6.2-Caratterizzazione TEM del nano composito Au/pVA

La micrografie seguenti mostrano le nanoparticelle di oro ottenute in alcool polivinilico: come prevedibile dai riflessi ottenuti dal diagramma di diffrazione ottenuto mediante analisi XRD del campione, le particelle, di forma sferica hanno una dimensione media di 40 nanometri, di molto maggiore di quelle ottenute in polistirene nelle stesse condizioni di temperatura e tempo di trattamento termico: le immagini TEM mostrando una disposizione spaziale omogenea delle nanoparticelle nella matrice polimerica; mettendo in evidenza che non vi sono fenomeni di bridging e flocculazione tra le particelle, a conferma dell'importanza assunta dalla fase host come passivante delle nanoparticelle, oltre che come veicolante di crescita e geometria delle stesse.

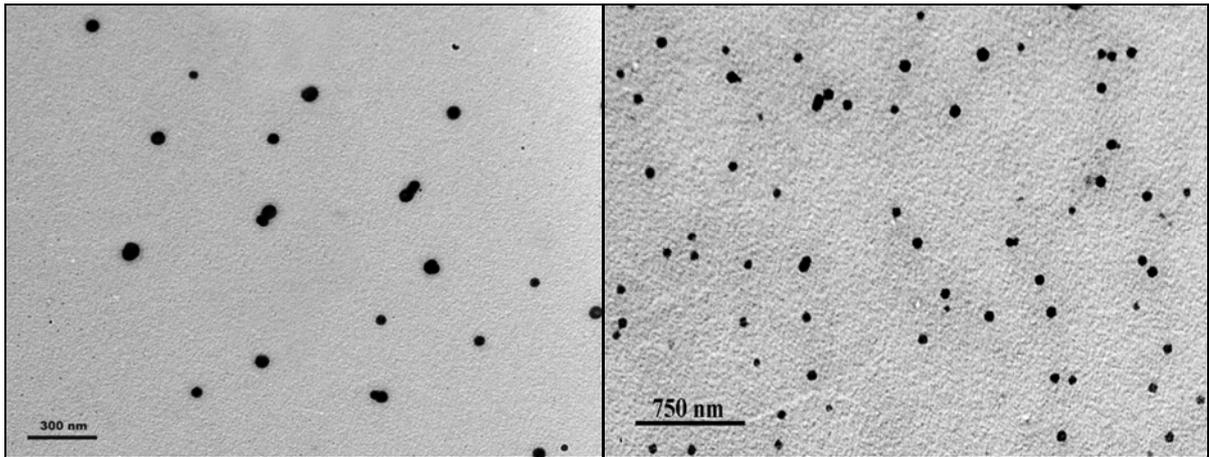


Fig.4.13- Micrografie TEM di un campione di Au/pVA.

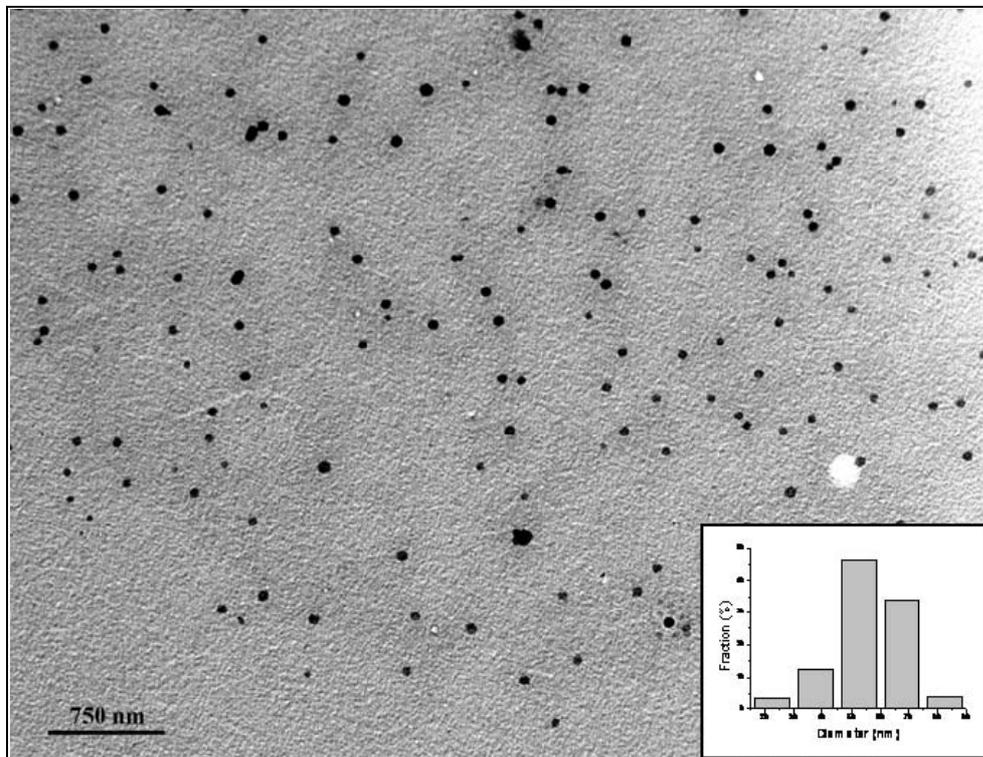


Fig.4.14- Micrografia TEM di un campione di Au/pVA.

In definitiva, sia nel caso del polistirene che dell'alcool polivinilico si ottengono nanosfere: nel caso del polistirene, si ottengono particelle sferiche sufficientemente monodisperse di dimensione media pari a circa 4 nanometri; ciò è conseguenza dell'azione dei gruppi laterali del polimero interagenti con i nuclei di oro elettrofili; i gruppi fenile infatti hanno scarso potere di bonding (i.e. basso carattere nucleofilo), per cui, non vengono fisioadsorbiti su piani cristallografici preferenziali; la crescita è dunque consentita in ogni direzione ma, fortemente smorzata dall'alta viscosità della matrice polimerica alle temperature di

annealing impostate: Analogamente, nel caso del polivinilalcol, la decomposizione del mercaptide d'oro porta all'ottenimento di nano particelle di oro di geometria sferica: i gruppi laterali acidi OH del polimero hanno la possibilità di legarsi alle superfici del cristallo in nucleazione per interazione dativa, maggiore di quanto non ne abbia il polistirene, ma, la forza di legame non è sufficiente da permettere una differenziazione di crescita di taluni piani cristallografici piuttosto che altri: il risultato, come mostrato in figura è di nuovo una dispersione omogenea di nano particelle sferiche di dimensione media pari a circa 40 nanometri: ciò è dovuto al minore valore di viscosità e peso molecolare del polimero, a parità di temperatura di processo, e quindi maggiori velocità di diffusione dei nuclei di oro che aggregandosi rapidamente tendono a raggiungere in fase di accrescimento dimensioni maggiori di quelle osservate nel caso del polistirene.

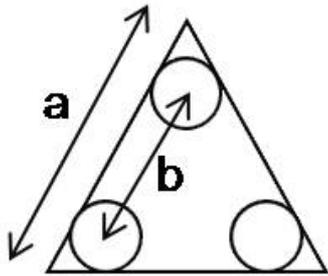
4.6.3-Caratterizzazione TEM del nano composito Au/pVAc

Le micrografie TEM che seguono mostrano le nanoparticelle di oro ottenute un polivinilacetato: la forma geometrica ottenuta in buona maggioranza, è quella triangolare. Bisogna notare che tali micrografie si riferiscono a campioni centrifugati, secondo la procedura che verrà descritta nei paragrafi seguenti e disciolti in cloroformio: l'assenza del polimero favorisce lieve agglomerazione dei nanoprismi, i quali comunque sono stati passivati mediante aggiunta di gocce di tiolo, noto passivante dell'oro.

L'analisi delle immagini ha permesso di stabilire la lunghezza media del lato dei nanoprismi, risultata essere pari a 24 nanometri.

È stato in ultimo possibile calcolare lo snip dei nanotriangoli, parametro di grande importanza, come visto nel paragrafo 1.4, in quanto una sua diminuzione è responsabile di una diminuzione della lunghezza d'onda di risonanza plasmonica.

Il parametro di snip S è definito come rapporto tra la lunghezza reale e quella ideale del lato di un triangolo $S = \frac{a}{b}$, come visualizzato in figura



I campioni da noi ottenuti sono caratterizzati da un parametro di snip medio pari a 0,68.

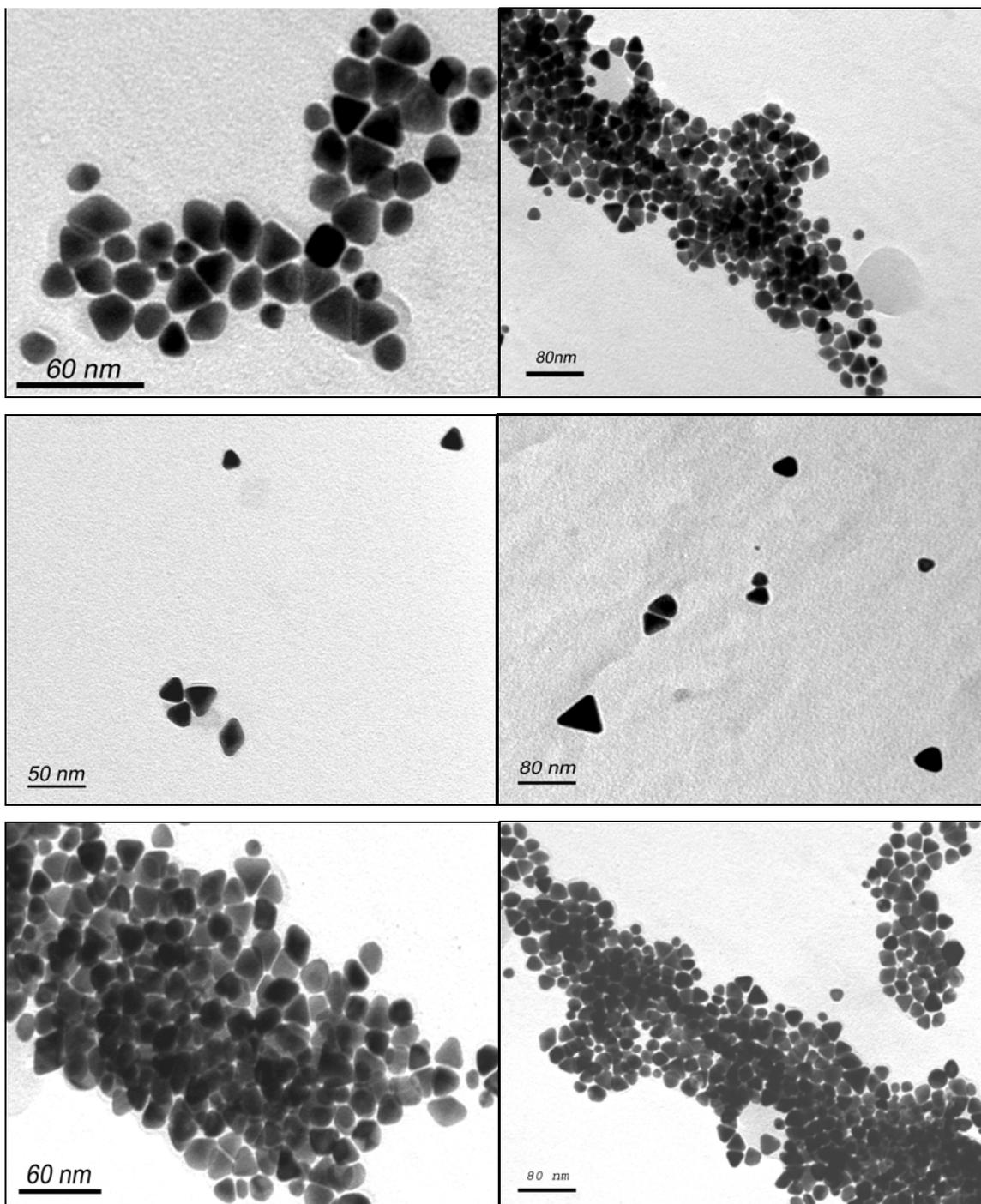


Fig.4.15- Micrografie TEM di un campione di Au/pVAc

4.6.3.1- Caratterizzazione AFM del nano composito Au/pVAc

Per la visualizzazione dei nanocristalli si è proceduto ad un'analisi AFM, (Nanoscope IIIA, Digital Instruments) in contact mode utilizzando punte in nitruro di silicio; le nano particelle di oro sono state su un supporto di mica dopo avere disciolto il nanocomposito in cloroformio e privato mediante centrifugazione, del polimero in eccesso: tale operazione ha evitato la formazione di menischi e strati di polimero che costituendo un'interfaccia punta-nanocristallo, avrebbero potuto interferire con la qualità dell'analisi.



Fig 4.16 Nanoscope IIIA, Digital Instruments

L'immagine di contrasto di fase conferma la presenza dei nanocristalli a base triangolare, mentre l'analisi della sezione evidenzia come l'altezza delle nanoparticelle sia approssimativamente di 3nm

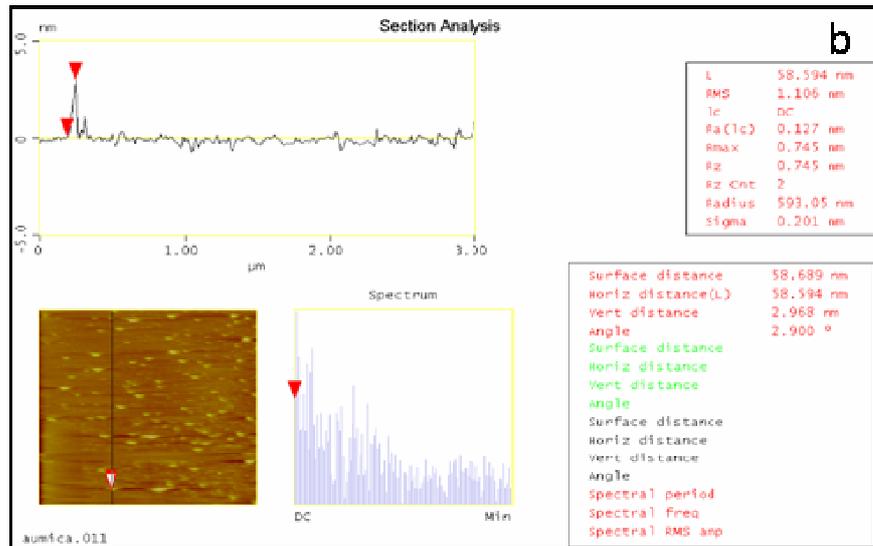


Fig.4.16 Analisi della sezione dei nanocristalli

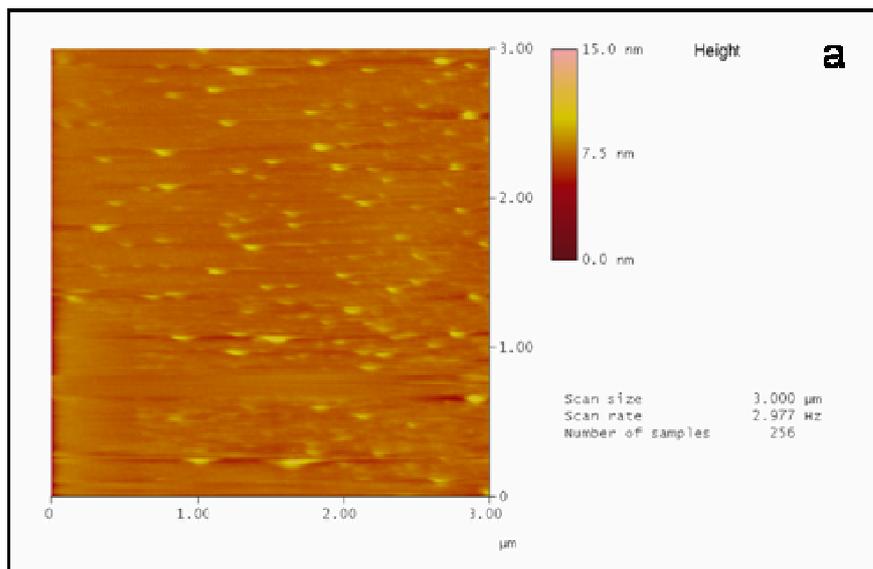


Fig.4.17-Immagine di contrasto di fase del campione

4.6.4-Caratterizzazione TEM del nano composito Au/PMMA

Le particelle ottenute in polimetilmetacrilato si mostrano di dimensione maggiore di quelle ottenute in polivinilacetato, approssimativamente 40 nanometri anche se bisogna sottolineare che la varietà di geometrie presenti, nanoprismi accompagnati da una nutrita popolazione di esagoni; rende di bassa attendibilità la valutazione delle dimensioni medie delle particelle.

Si noti che se da una parte la popolazione di nanoparticelle ottenute è costituita da molteplici geometrie di dimensioni confrontabili, non sono presenti nanosfere di piccola dimensione: non è stato dunque necessario centrifugare il campione, e le micrografie riportate mostrano campioni in polimero: l'effetto passivante e distanziante delle catene di polimetilmetacrilato abbassa notevolmente il grado di agglomerazione delle nanoparticelle, come evidente dalle micrografie.

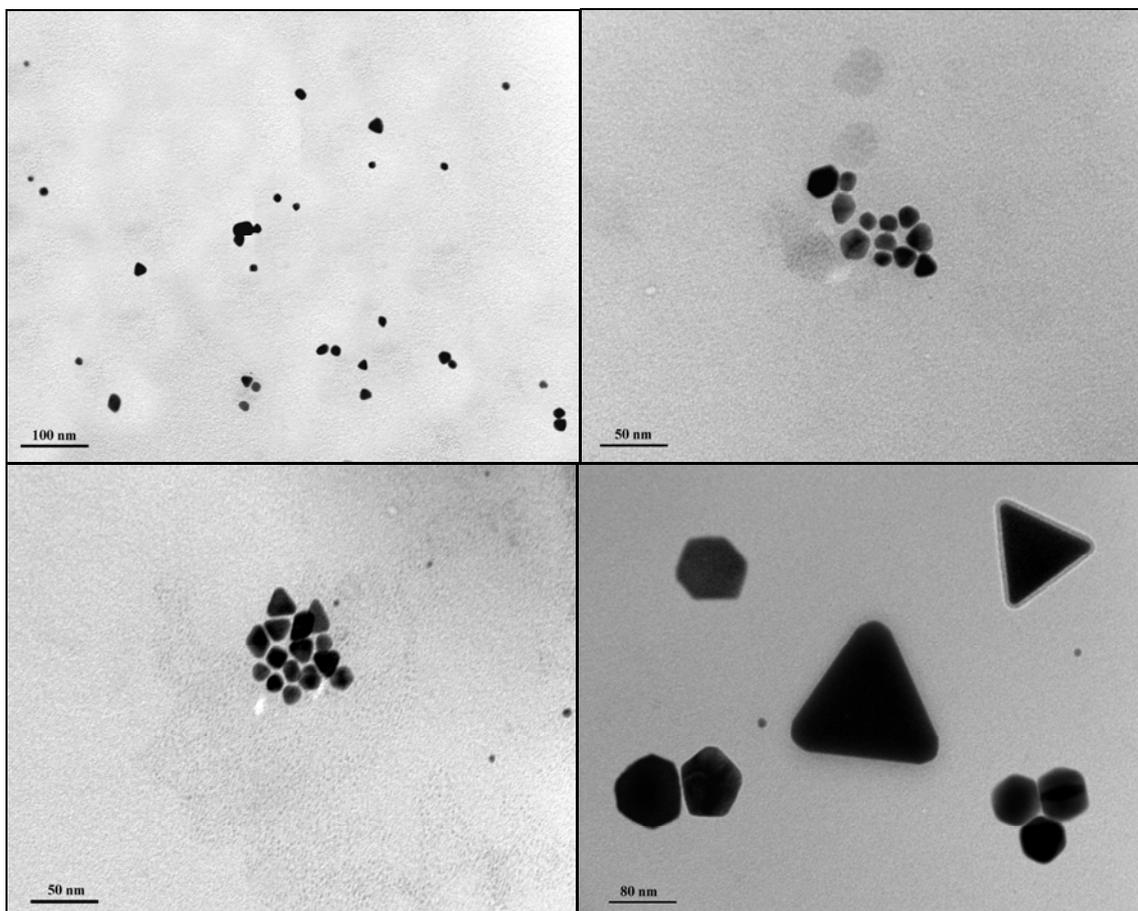


Fig.4.18- Micrografia TEM di un campione di Au/PMMA

In definitiva, le nanoparticelle di oro possono sviluppare una forma sferica o meno a seconda della matrice polimerica, fase host, nella quale avviene nucleazione e crescita delle nanoparticelle.

Utilizzando il polimetilmetacrilato ed il polivinilacetato, le particelle ottenute sono caratterizzate da geometrie altamente regolari; entrambi i polimeri infatti, sono dotati di gruppi laterali esterei, altamente polari, in quanto dotati di carica negativa parziale sull'ossigeno del carbonile, capaci quindi di incrementare notevolmente il carattere nucleofilo delle catene polimeriche: il fisisorbimento delle stesse, veicola la crescita delle nano particelle in direzioni cristallografiche libere dalle catene polimeriche compatibilmente con le esigenze di minimizzazione di energia del sistema e delle condizioni termodinamiche di processo..

In particolare deve essere notato che le direzioni cristallografiche preferenziali di crescita dei nano cluster dipendono dalla cella elementare dell'elemento in analisi.

Infine dunque, per i polimeri amorfi utilizzati come mezzo di crescita delle nanoparticelle mostrano è possibile ipotizzare la seguente relazione d'ordine in termini di forza di interazione con le superfici, delle nano particelle in crescita::
polivinilacetato>polimetilmetacrilato>polivinil alcool>polistirene.

Le osservazioni all'AFM e le stesse micrografie TEM mostrano per le particelle triangolari ed esagonali uno spessore di pochi nanometri: quando si hanno strutture nanometriche con una dimensione molto minore delle altre, si parla generalmente di crescita bidimensionale delle strutture: rimarrebbe da chiarire perché le particelle sintetizzate crescono essenzialmente in due e non in tre dimensioni[73]

▪

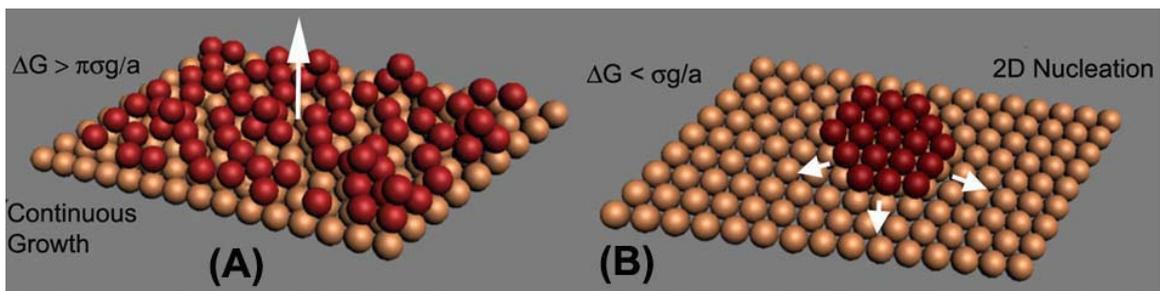


Fig.4.19-Illustrazione di (a) crescita continua, (b) meccanismo di nucleazione bidimensionale

La figura mostra i meccanismi di nucleazione continua e bidimensionale; per basse driving force, nel nostro caso la temperatura di processo, l'interfaccia non può muoversi in direzione perpendicolare al proprio piano e la crescita deve avvenire per vie laterali. Viceversa, per alti valori di temperatura, l'interfaccia può muoversi perpendicolarmente al proprio piano per cui si ha crescita continua della struttura nano strutturata.

Naturalmente la dicitura alta o bassa temperatura, deve tener conto delle proprietà fisico-chimiche dei materiali coinvolti nell'evoluzione del fenomeno di nucleazione e crescita; nel caso di polivinil alcool e polistirene, la nucleazione è di tipo continuo, perché il polivinil alcool è caratterizzato da bassissima viscosità a 150 °C, mentre l'effetto di viscosità più contenuto nel polistirene è tuttavia bilanciato dal potere chelante bassissimo dei gruppi fenile del polimero

4.7-Caratterizzazione ottica

Le proprietà ottiche dei campioni sono state studiate mediante spettroscopia UV-Vis, (spettrofotometro ad array di diodi hp 8453, in figura).



Fig.4.20-Spettrofotometro utilizzato per l'analisi UV-vis dei campioni

In particolare è stata condotta la sola analisi delle proprietà di assorbimento dei campioni ottenuti, in quanto, è stato ritenuto inutile caratterizzarne l'emissione, date le dimensioni medie delle nano particelle, molto maggiori di quelle minime richieste per osservare emissione di luce nell'oro (i.e. due nanometri al massimo); una verifica di assenza di emissione è stata condotta unicamente per le nanosfere di oro ottenute in polistirene, di dimensione media minore rispetto a quelle ottenute negli altri polimeri studiati.

Lo studio delle proprietà ottiche è stato condotto estraendo le nanoparticelle dalla matrice polimerica, mediante diluizione in solvente opportuno.

4.7.1-Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis. del nanocomposito Au/PVAc-

La caratterizzazione spettroscopica del campione ottenuto in polivinilacetato ha richiesto soluzioni piuttosto diluite del campione in cloroformio, al fine di contenere il signal to noise ratio, dovuto a fenomeni di light scattering, tipicamente prodotti da cristalli di dimensioni considerevoli si sono utilizzate.

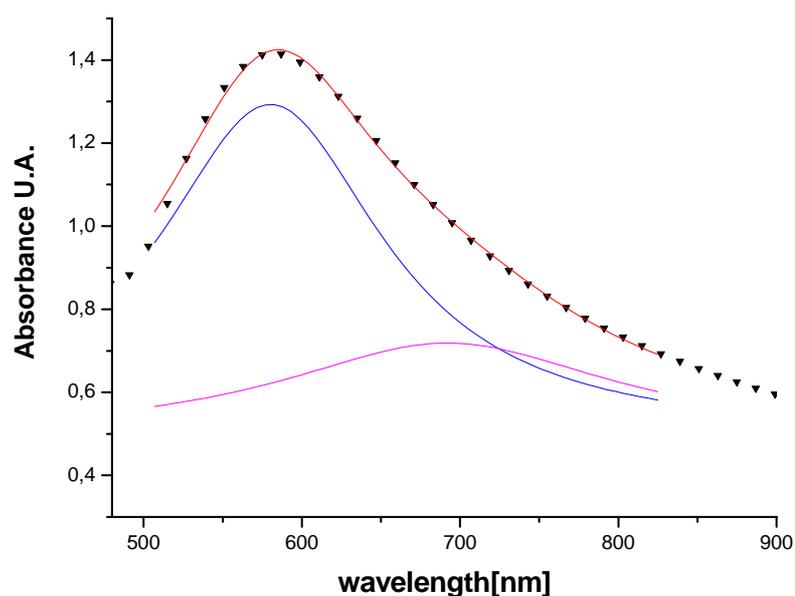


Fig 4.21:Spettro UV-vis: campione non centrifugato

La figura mostra lo spettro ottenuto da un campione di nanoparticelle di oro in cloroformio: in ragione dell'alto indice di polidispersività del campione, la curva di assorbanza si mostra ampia e slargata: infatti una deconvoluzione dei dati sperimentali evidenzia la presenza di due lunghezze d'onda di risonanza, la prima pari a circa 560 nanometri caratteristica delle nanoparticelle sferiche di oro, la seconda situata a circa 700 nanometri caratteristica di nanoparticelle di forma geometrica poliedrica, in particolare triangolare. Inoltre l'intensità del picco caratteristico dell'oro sferico annuncia una nutrita quantità di nanosfere nel nanocomposito ottenuto.

La possibilità di ottenere un'unica specie geometrica dipende ovviamente da una combinazione di parametri quali temperatura e tempo di processo nonché dalla concentrazione del precursore, fissato il polimero: si può ben intendere che conseguire la combinazione ideale di tali parametri sia tutt'altro che banale.

Pertanto, si è cercato di isolare le varie specie geometriche mediante centrifugazione selettiva: tenendo conto infatti, che la dimensione media delle nanosfere è molto minore di quella dei nanocristalli triangolari si è passati attraverso centrifugazioni reiterate in due cicli.

Il nanocomposito è stato dissolto in cloroformio e centrifugato per 5 ore a 2000 rpm: tale operazione ha permesso la separazione delle nanoparticelle dotate di massa maggiore, che si depositano come corpo di fondo dalle più leggere nanosfere che si ritrovano in soluzione insieme all'eventuale eccesso di polimero.

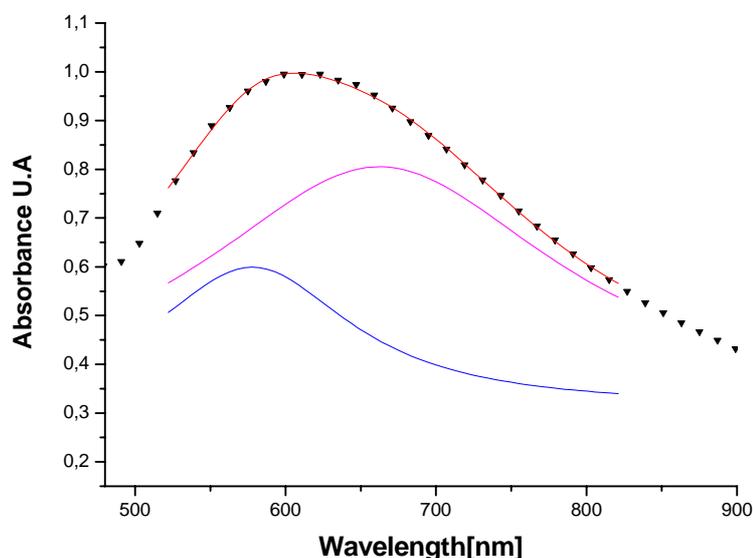


Fig.4.22-Spettro UV-vis dopo prima centrifugazione

La figura mostra l'andamento dell'assorbanza in seguito alla prima centrifugazione del campione: la deconvoluzione dei dati sperimentali evidenzia come la curva relativa alle nanosfere si porti a intensità minori mentre la risonanza di plasma relativa ai nanocristalli triangolari è localizzata a 680 nanometri. e la curva che descrive l'andamento

dell'assorbanza risulta di maggior intensità rispetto a quella relativa al campione prima della centrifugazione.

Il precipitato è stato centrifugato nuovamente per 1 ora e a 9000rpm: la selezione geometrica delle particelle in questa fase è più spinta e di nuovo si ottiene un precipitato: bisogna notare che sono state aggiunte alcune gocce di tiolo alla soluzione in modo da passivare le nanoparticelle prevenendone così l'aggregazione: l'andamento dell'assorbanza conferma quanto mostrato dalla prima centrifugazione; inoltre si ha una diminuzione ulteriore dell'intensità dell'assorbanza relativa alle nanosfere, mentre il plasmone di risonanza dovuto ai nanocristalli triangolari si assesta intorno al valore di 710 nanometri

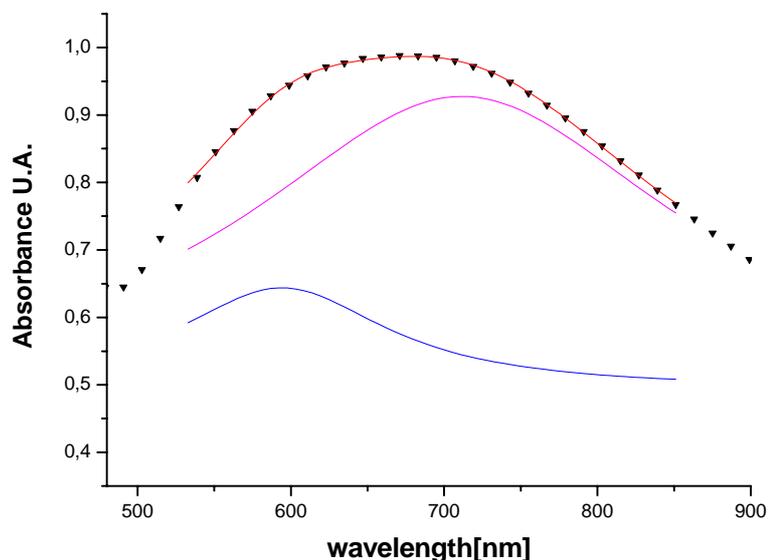


Fig.4.23-Spettro UV-vis dopo seconda centrifugazione

L'efficienza della centrifugazione è confermata dalla micrografia TEM del sovrantante ottenuto dalla seconda centrifugazione: l'immagine mostra evidentemente come le particelle più piccole e dunque meno pesanti rimangano in sospensione, mentre i più pesanti nanocristalli triangolari si depositano come corpo di fondo.

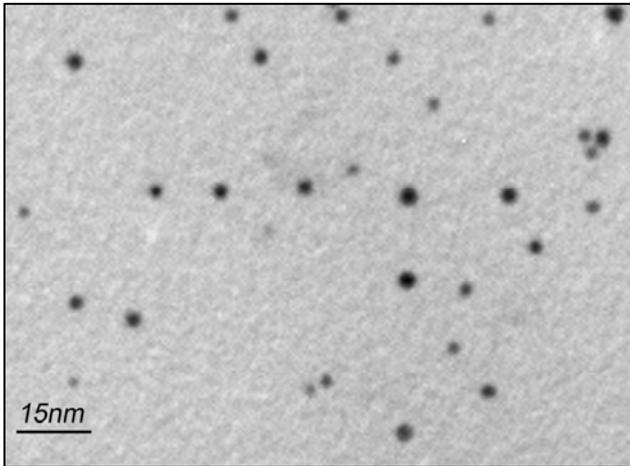


Fig.4.24-Micrografia TEM del sovranatante dopo la seconda centrifugazione del campione

4.7.2-Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis. del nanocomposito Au/PS

È stata eseguita una caratterizzazione ottica della blend, prima e dopo il trattamento termico: dalla figura appare evidente come il trattamento termico della blend determina una chiara variazione dell'andamento dello spettro. Infatti, i picchi a 299 nm, 355 nm e a 389 nm che sono da riferirsi al dodecyl-mercaptide di oro scompaiono in seguito alla degradazione termica: il nanocomposito Au/PS mostra infatti un picco intorno ai 530 nm evidenziato in figura 4.24° dove viene mostrato lo spettro di assorbimento del nanocomposito Au/PS : ovviamente l'assorbimento rilevato è dovuto alla risonanza di plasma che caratterizza le nano particelle di oro di dimensione media di una decina di nanometri. In altri termini il campione è caratterizzato dalla presenza di nanocristalli dimensione maggiore di quella tipica dei quantum-dots

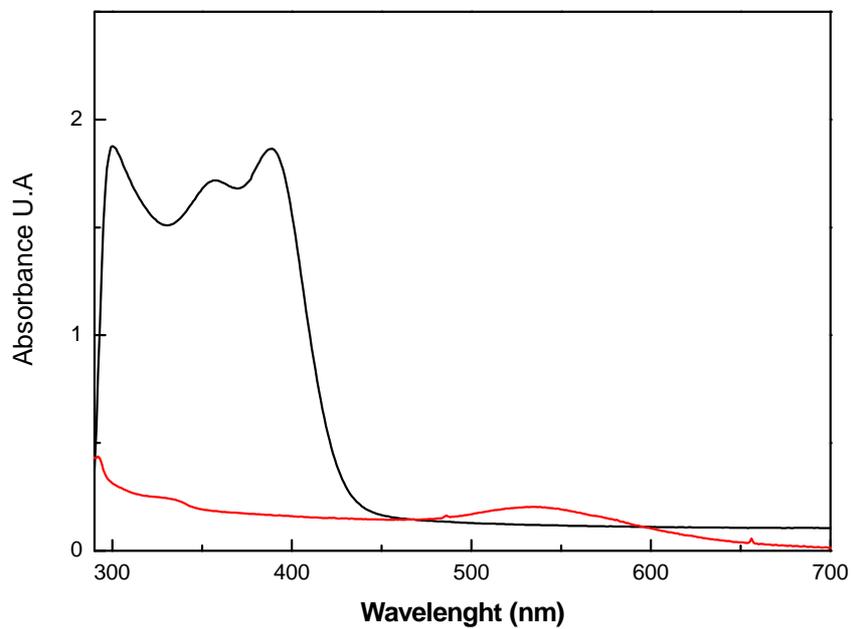


Fig. 4.24-Spettro di assorbimento del nanocomposito Au/PS

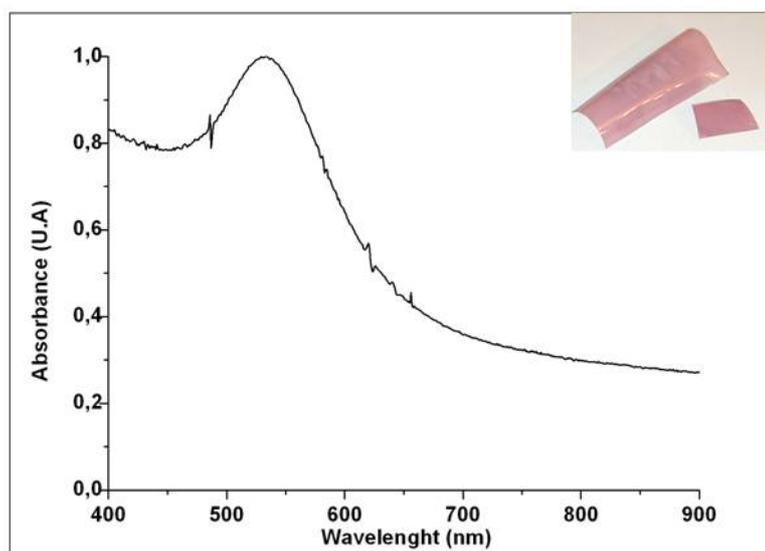


Fig. 4.24a-Spettro di assorbimento del nanocomposito Au/PS.

4.3.2.1-Caratterizzazione spettrofluorimetrica UV-Visibile

Il nanocomposito non ha evidenziato nessun fenomeno di emissione quando sottoposto a radiazione ad alta energia mediante lampada UV: tale risultato è in pieno accordo con quanto riscontrato in letteratura. Il fenomeno di luminescenza è possibile nel caso di quantum-dots metallici solo quando la dimensione media è minore di 2 nm.

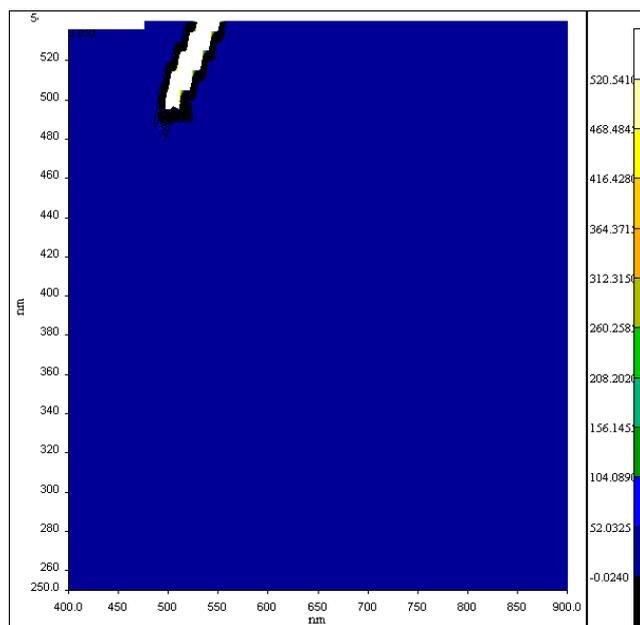


Fig. 4.25 Spettro PL3D del nanocomposito Au/PS.

Sul campione è stata tuttavia eseguita un'accurata indagine spettrofluorimetria la fine di verificare eventuali variazioni delle proprietà di luminescenza. Infatti in figura 3.43 viene mostrato lo spettro PL3D del nanocomposito ottenuto acquisendo lo spettro di emissione in

tutto il range del visibile [400-900] con una λ_{ecc} che va dai 250nm ai 550nm con un step di 10. Il grafico non rileva picchi di emissione nella zona analizzata.

4.7.3-Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis. del nanocomposito Au/pVA

In figura viene mostrato lo spettro di assorbimento UV delle nanosfere di oro in polivinil alcool: confrontando il picco di risonanza di plasma con quello ottenuto nel caso di nano particelle in polistirene, è possibile apprezzare il cosiddetto size effect sul plasmon di risonanza: le dimensioni medie delle particelle infatti, spostano la frequenza di risonanza a 580 nanometri, mentre per il nanocomposito Au/PS caratterizzato da dimensioni delle nano particelle minori, la risonanza di plasma cadeva a 530 nanometri: si realizza quindi, all'aumentare delle dimensioni delle particelle, quel che è noto come red-shift: è un esempio di modulazione delle proprietà ottiche delle nano particelle; agendo sulla dimensione delle stesse, dunque è possibile ottenere proprietà, in questo caso ottiche, ad hoc per gli scopi applicativi prefissati, nelle stesse condizioni di processo, ma cambiando la matrice polimerica nella quale avviene la degradazione termica del precursore organometallico.

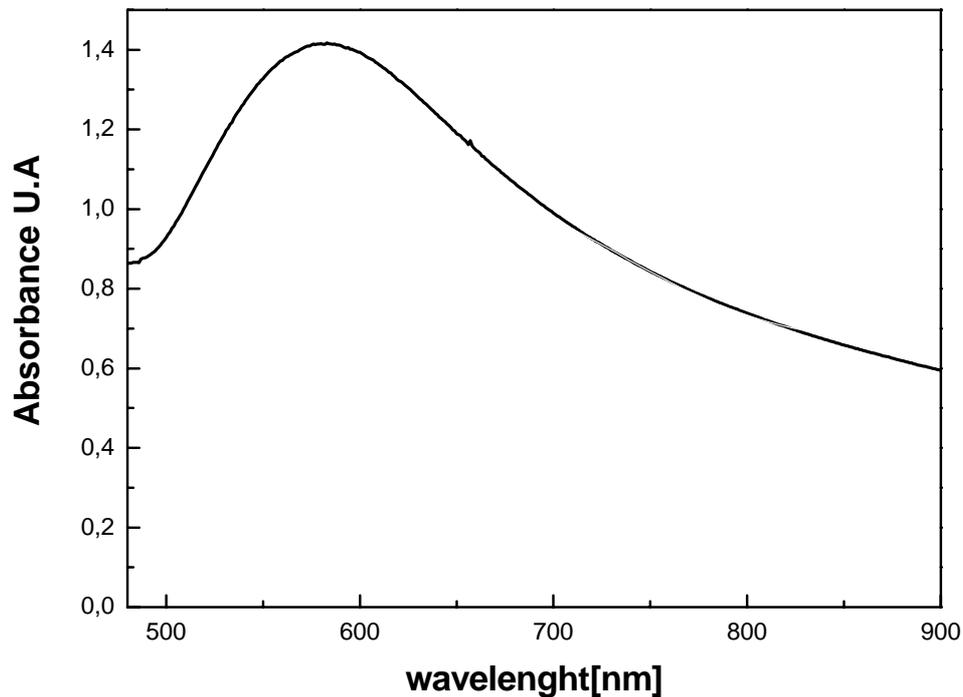


Fig. 4.25-Spettro di assorbimento del nanocomposito Au/pVA.

4.7.4-Caratterizzazione spettroscopica UV-Vis. del nanocomposito Au/PMMA

Lo spettro di assorbimento per le nano particelle di oro in polimetilmetacrilato mostra una banda molto slargata che assume un massimo intorno ai 620 nanometri; in questo caso, differentemente dal nano composito PVAc/Au la deconvoluzione della curva sperimentale mostra un debolissimo picco a circa 530 nanometri, tipico dell'oro sferico, mentre gran parte dell'assorbimento è spostato verso i 700 nanometri: ciò, come testimoniato dalle micrografie TEM dipende dalla quasi completa assenza di nanosfere di piccola dimensione, responsabili del plasmone di risonanza a 530 nanometri: in questo caso

dunque non è stato necessario procedere con operazioni di centrifuga selettiva, vista la quasi completa assenza di particelle di peso molto minore. Infine lo slargamento della banda di risonanza è presumibilmente conseguenza della varietà di geometrie che si riscontrano nel campione, triangoli ed esagoni in particolare, di dimensione confrontabile e perciò non isolabili gli uni dagli altri: come già commentato in precedenza, la presenza di nano particelle di geometria differente testimonia una forza di interazione dei gruppi laterali meno efficiente di quella osservata nel caso del polivinilacetato, in quanto la presenza di esagoni si traduce in maggiore aliquota di piani {100} in crescita; a ciò bisogna aggiungere, comunque, la probabile presenza di gradienti di temperatura che anche se limitati dal sistema ideato appositamente per l'annealing, si generano nel dielettrico. Se da una parte dunque il processo ideato e proposto, offre notevole snellezza tecnologica e relativa rapidità di ottenimento del prodotto finito, non offre di contro la possibilità di ottenere campioni con particelle di geometria unica

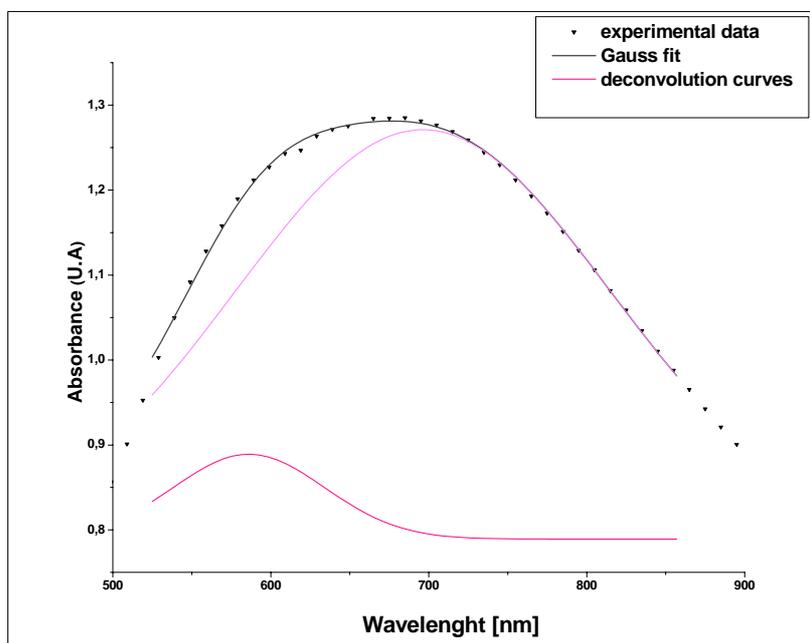


Fig. 4.26-Spettro di assorbimento del nanocomposito Au/PMMA

4.8. Modello teorico di previsione del plasmone di risonanza per nanoparticelle di forma triangolare

È stato messo a punto ed utilizzato un modello matematico [74] per la previsione e lo studio delle risonanze plasmoniche di particelle metalliche di qualunque forma; nel caso specifico il modello è stato utilizzato per validare i risultati sperimentali ottenuti dall'analisi ottica di nano prismi di oro ottenuti in polivinilacetato

Il modello elaborato si basa sulle seguenti assunzioni:

- La distanza tra le nanoparticelle è tale che tra le stesse possano considerarsi trascurabili eventuali interazioni magnetiche.
- Gli effetti di dissipazione sono trascurabili, ossia la potenza dispersa è maggiore della potenza assorbita dalle nanoparticelle.
- La lunghezza d'onda è maggiore della dimensione caratteristica massima delle particelle.

Tali ipotesi permettono di studiare la risposta della singola nanoparticella sottoposta ad un'onda elettromagnetica piana. La seconda assunzione, consente di poter ritenere che il contributo maggiore alla sezione di estinzione (definita come rapporto tra la sommatoria della potenza assorbita dalle nano particelle ed il vettore di Poynting del campo elettromagnetico incidente) sia dovuto al potere di scattering, che può essere quindi calcolato dal campo elettromagnetico generato dalle cariche e dalle correnti indotte nelle nanoparticelle.

Infine, l'ultima ipotesi garantisce che il campo magnetico dipende essenzialmente dal momento di dipolo generato dalla distribuzione di cariche indotta nella nanoparticella.

La particella metallica viene modellata come un corpo dielettrico con una costante dielettrica assegnata che, a causa di fenomeni dissipativi, è in generale complessa.

4.8.1-Modello matematico

Sia V un dominio nello spazio, di forma generica ed assegnata permittività complessa $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$, immerso in un mezzo omogeneo Ω_∞ di permittività ε_m ; sia dato un campo elettrico E di frequenza ω . Poiché le lunghezze d'onda tipiche per le quali si hanno risonanze di plasma sono molto maggiori della dimensione media delle nano particelle, è possibile risolvere il problema nel limite elettrostatico, ossia considerando che il campo magnetico dipende essenzialmente dal momento di dipolo generato dalla distribuzione di cariche indotta nella nano particella: in altri termini adottare un modello elettrostatico vuol dire assumere che la risposta elettrica del sistema indotta da un campo elettromagnetico assegnato, è istantanea e qualunque fenomeno di delay dovuto a propagazione delle onde viene trascurato.

In assenza di cariche elettriche libere il modello matematico è il seguente:

$$\begin{aligned} \Delta \times E &= 0 \\ \Delta \cdot D &= 0 \end{aligned} \tag{4.1}$$

in $\Omega \cup \Omega_\infty$

in cui E è il campo scatterato. Il vettore spostamento elettrico è così definito:

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon_m E \\ D &= \varepsilon E \end{aligned} \tag{4.2}$$

In Ω e Ω_∞ rispettivamente

Le equazioni 1 devono essere corredate di condizioni al contorno sulla frontiera $\partial\Omega$ della nanoparticella; supponendo che il campo elettrico sia continuo, si ha

$$\begin{aligned} (D_+^{tot} - D_-^{tot}) \cdot m|_{\partial\Omega} &= 0 \\ (E_+^{tot} - E_-^{tot}) \cdot m|_{\partial\Omega} &= 0 \end{aligned} \tag{4.3,4}$$

Dove m è la normale al bordo $\partial\Omega$ mentre i simboli $+$ e $-$ si riferiscono alla parte esterna ed interna al bordo della nano particella, rispettivamente.

Essendo il campo elettrico incidente continuo su $\partial\Omega$ è possibile scrivere l'equazione 4.3 come segue:

$$(\varepsilon E_+ - \varepsilon_m E_-) \cdot m|_{\partial\Omega} = (\varepsilon_m - \varepsilon) E_{inc} \cdot m|_{\partial\Omega} \quad (4.5)$$

Il campo elettrico E può essere valutato come campo elettrico nel vuoto generato da cariche mobili e, poiché la permittività è costante sia dentro che fuori della nano particella, nessuna carica volumetrica deve essere considerata, mentre una carica superficiale di polarizzazione sigma si origina sulla frontiera $\partial\Omega$ in modo che:

$$(E_+ - E_-) \cdot m|_{\partial\Omega} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (4.6)$$

dove ε_0 è la costante dielettrica nel vuoto.

In ogni punto P non appartenente alla frontiera $\partial\Omega$ possiamo scrivere:

$$\varepsilon_0 E(P) = \frac{1}{4\pi} \oint_{\partial\Omega} \sigma(M) \frac{r_{MP}}{r_{MP}^3} dS_M \quad (4.7)$$

Dove M è il punto sorgente e r_{MP} è il vettore P ed M, mentre in ogni punto appartenente alla frontiera $\partial\Omega$ si ha che:

$$\varepsilon_0 E_{\pm} \cdot m|_{P \in \partial\Omega} = \mp \frac{\sigma}{2} + \frac{1}{4\pi} \oint_{\partial\Omega} \sigma(M) \frac{r_{MP} \cdot m(P)}{r_{MP}^3} dS_M \quad (4.8)$$

Con semplici passaggi algebrici si ottiene:

$$\frac{1}{2} \frac{\varepsilon + \varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m} \sigma(P) - \frac{1}{2} L[\sigma](P) = \varepsilon_0 E_{inc} \cdot m \quad (4.9)$$

$$L[\sigma](P) = \frac{1}{2\pi} \oint_{\partial\Omega} \sigma(M) \frac{r_{MP} \cdot m(P)}{r_{MP}^3} dS_M \quad (4.10)$$

In definitiva, imponendo le condizioni al contorno sulla superficie della nano particella il modello matematico fornisce le equazioni per il calcolo delle cariche indotte nella nano particella, la cui soluzione mediante metodi numerici, permette la trattazione e lo studio di particelle di qualsivoglia geometria.

4.8.2-Studi di risonanza

Da un punto di vista sperimentale le frequenze di risonanza plasmonica sono misurate dai picchi delle cosiddette cross section area.

Partendo dal modello appena descritto, è possibile ricavare tali frequenze risolvendo un problema agli auto valori.

Sia $u_k(P)$ e γ_k la k-esima autofunzione ed auto valore rispettivamente, dell'operatore $L(\sigma)$, cioè valga che:

$$L(u) = \frac{u}{\gamma} \quad (4.11)$$

È possibile dimostrare che qualunque sia la forma del bordo del dominio considerato gli auto valori sono infiniti, reali, 1 è un auto valore e gli altri sono tutti maggiori di 1.

L'autofunzione $L(\sigma)$ ed il suo aggiunto $L^*(\sigma)$ sono ortogonali:

$$\begin{aligned} \langle v_h, u_k \rangle &= 0 & \text{se } h \neq k \\ \langle v_h, u_k \rangle &= 1 & \text{se } h = k \\ |\alpha, \beta\rangle &= \iint_{\partial\Omega} \alpha(M)\beta(M)dS_M \end{aligned} \quad (4.12)$$

Le autofunzioni con differenti indici ma corrispondenti ad auto valori uguali possono essere ortogonalizzate.

Espandiamo ora la densità di carica superficiale:

$$\sigma(P) = \sum_{K=1}^{+\infty} a_k u_k(P) \quad (4.13)$$

Grazie alla proprietà di ortogonalità (equazione 4.12), proiettando l'equazione 4.9 sullo spazio dei v_h ed ipotizzando che tutti gli autovalori siano distinti si ha:

$$a_h = \frac{2}{\frac{\varepsilon + \varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m} - \frac{1}{\gamma_k}} \langle v_h, \varepsilon_0 E_{inc} \cdot m \rangle \quad (4.14)$$

Per cui, un modo per valutare le frequenze di risonanza plasmonica per l'h-esimo auto spazio è trovare la frequenza per la quale il valore assoluto del denominatore dell'equazione 4.4.14 è minimo:

$$\min \left| \frac{\varepsilon + \varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m} - \frac{1}{\gamma_k} \right| \quad (4.15)$$

Mentre la quantità $\langle v_h, \varepsilon_0 E_{inc} \cdot m \rangle$ è una misura dell'eccitazione dell'autospazio h-esimo dovuta al campo incidente

4.8.3-Modello numerico

Il bordo $\partial\Omega$ viene discretizzato con t triangoli S_j e la densità di carica viene approssimata con funzioni costanti sugli S_j triangoli:

$$\sigma(P) = \sum_{j=1}^t Q_j w_j(P) \quad (4.16)$$

con

$$\begin{aligned} w_j(P) &= \frac{1}{A_j}, P \in S_j \\ w_j(P) &= 0, P \in S_j \end{aligned} \quad (4.17)$$

Dove $A = \text{area}(S_j)$ e Q la carica sul triangolo S_j

Inserendo l'equazione 4.16 nell'equazione 4.9 e seguendo un approccio di residui medi otteniamo:

$$\frac{1}{2} \frac{\varepsilon + \varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m} \sum_{j=1}^t Q_j \langle w_{ij}, w_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^t Q_j \langle w_{ij}, L(w_j) \rangle = \langle w_i, \varepsilon_0 E_{inc} \cdot m \rangle \forall i = 1 \dots t \quad (4.18)$$

dove

$$\langle w_{ij}, w_j \rangle = \iint_{\partial\Omega} w_i w_j dS = \frac{1}{A_j} \quad (4.19)$$

$$\langle w_{ij}, w_j \rangle = \iint_{\partial\Omega} w_i w_j dS = 0$$

e

$$\langle w_i, \varepsilon_0 E_{inc} \cdot m \rangle = \iint_{\partial\Omega} w_i \varepsilon_0 E_{inc} \cdot m dS = \iint_{\partial\Omega} \frac{1}{A_j} \varepsilon_0 E_{inc} \cdot m dS \quad (4.20)$$

Quindi:

$$\begin{aligned} \langle w_{ij}, L(w_j) \rangle &= \iint_{\partial\Omega} \iint_{\partial\Omega} w_i(P) w_j(M) \frac{r_{MP} m(P)}{r_{MP}^3} dS_M dS_P = \frac{1}{A_i} \cdot \frac{!}{A_j} \iint_{S_i} \iint_{S_j} \frac{r_{MP} m(P)}{r_{MP}^3} dS_M dS_P = \\ &= \frac{1}{A_j} \cdot \frac{!}{A_i} \iint_{S_j} \iint_{S_i} \frac{r_{MP} m(P)}{r_{MP}^3} dS_P dS_M \end{aligned} \quad (4.21)$$

È stato dimostrato che quando $i=j$, l'equazione 34.21 vale:

$$\iint_{\partial\Omega} \frac{r_{MP} m(P)}{r_{MP}^3} dS_M dS_P = 2\pi \quad \forall M \in \partial\Omega \quad (4.22)$$

Raccogliendo tutti I termini nell'equazione 4.18 e moltiplicando per A ogni equazione, avremo:

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \varepsilon + \varepsilon_m & I - M \\ \varepsilon - \varepsilon_m & \end{pmatrix} \underline{Q} = \underline{b} \quad (4.23)$$

Con $\underline{Q} = (Q_i)_{i=1, \dots, t}$, I è una matrice identità di ordine t, \underline{M} è una matrice di ordine t definita

come segue:

$$M(i, j) = \frac{!}{A_j} \iint_{S_j} \iint_{S_i} \frac{r_{MP} m(P)}{r_{MP}^3} dS_P dS_M \quad (4.24)$$

\underline{b} è un vettore t-dimensionale così definito:

$$b(i) = \iint_{S_i} \varepsilon_0 E_{inc} \cdot m dS \quad (4.25)$$

Invertendo il sistema di equazioni 36, è fornita la soluzione del problema per una data eccitazione.

4.8.4-Modellazione matematica dei dati sperimentali

Le figure riportate di seguito mostrano la simulazione matematica di nano prismi, nonché le frequenze di risonanza plasmonica ottenute al variare dei parametri thickness e snip.

Il lato dei nano prismi è stato fissato a 24 nanometri, ossia la dimensione media ottenuta per le nano particelle ottenute per annealing di mercaptide di oro in polivinilacetato.

Il numero di suddivisioni di lato della mesh nel caso ideale è pari a 16, (figura 4.28a), mentre per le simulazioni con numero di suddivisioni del lato pari a 12 e 10 si ha una stima del parametro di snip pari a 0.75 e 0.625 rispettivamente.

Il parametro di snip medio dei nano prismi ottenuti sperimentalmente è pari a 0.68 e la modellazione matematica mostra un buon accordo con le lunghezza d'onda di risonanza ottenute sperimentalmente.

È possibile notare infine, come le lunghezze d'onda di risonanza plasmonica si spostino verso valori minori al diminuire del parametro di snip ed all'aumentare spessore dei nano prismi, caso questo, mostrato in figura 4.31 in cui il parametro di snip è fissato a 0,625 è lo spessore a 4 nanometri.(figura 4.31a).

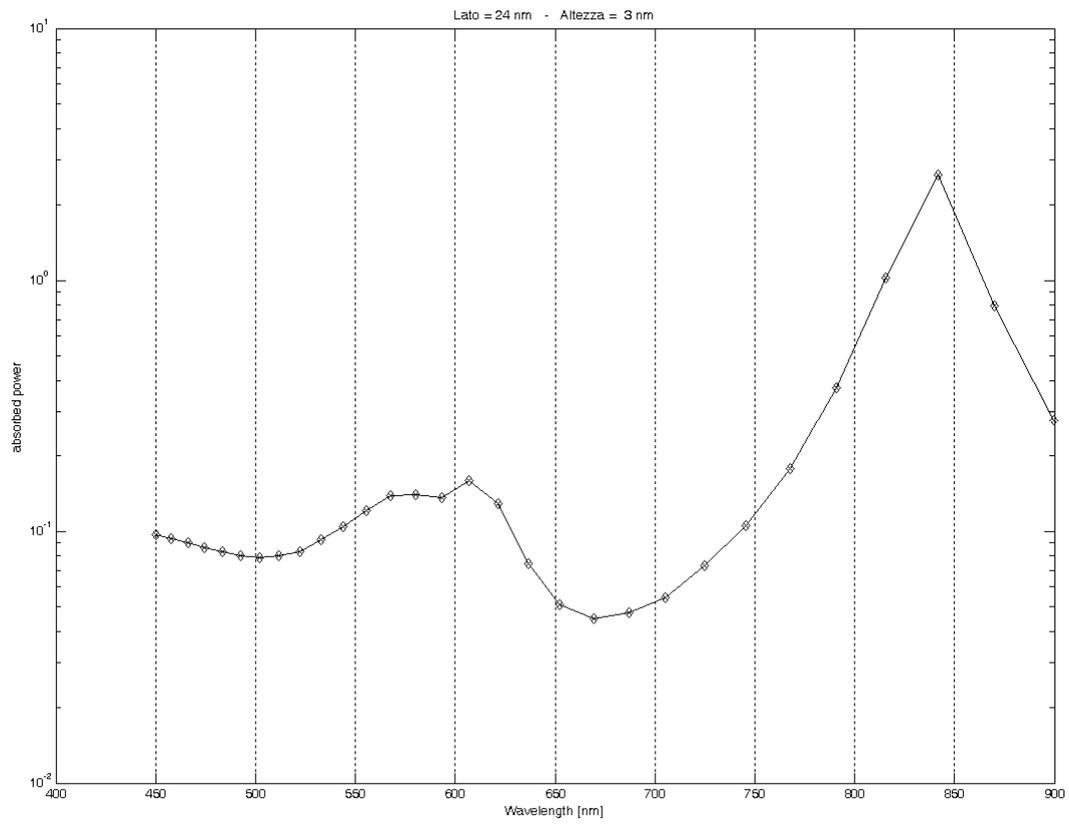


Fig.4.28-frequenze di risonanza per nano prisma ideale (mesh a 16 suddivisioni)

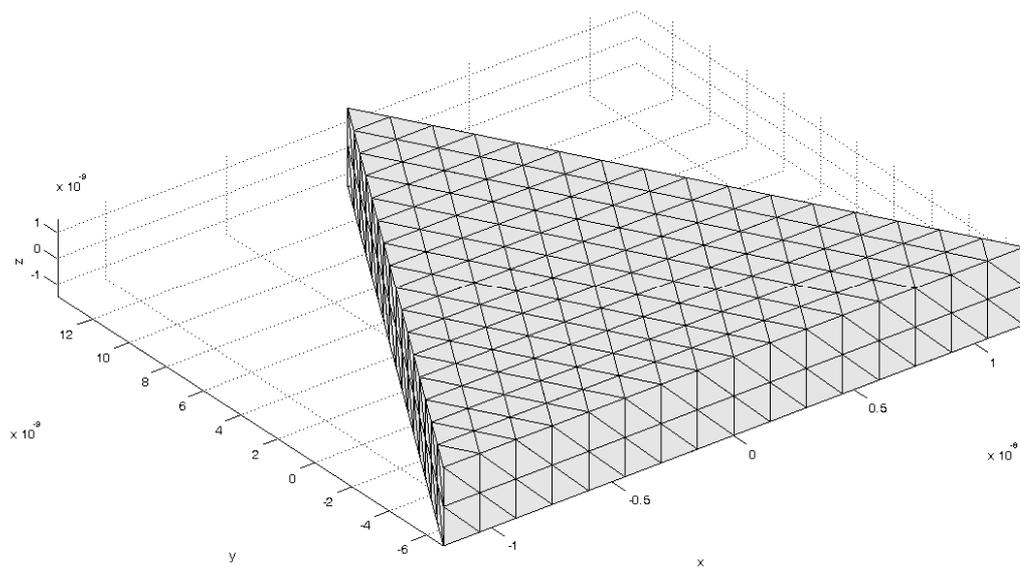


Fig4.28a-mesh del nanoprisma ideale (16 suddivisioni): lato=24 nmi, spessore=3nm

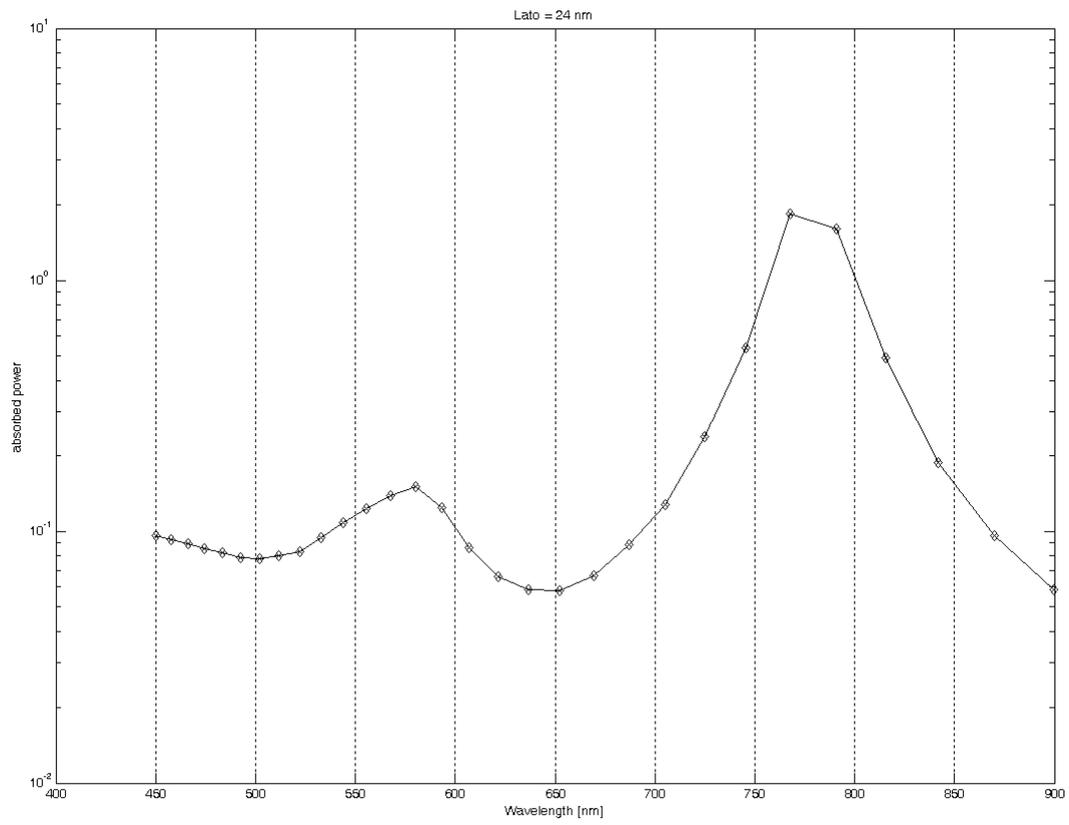


Fig.4.29: λ di risonanza per nano prisma con $snip=0,75$ (mesh a 12 suddivisioni)

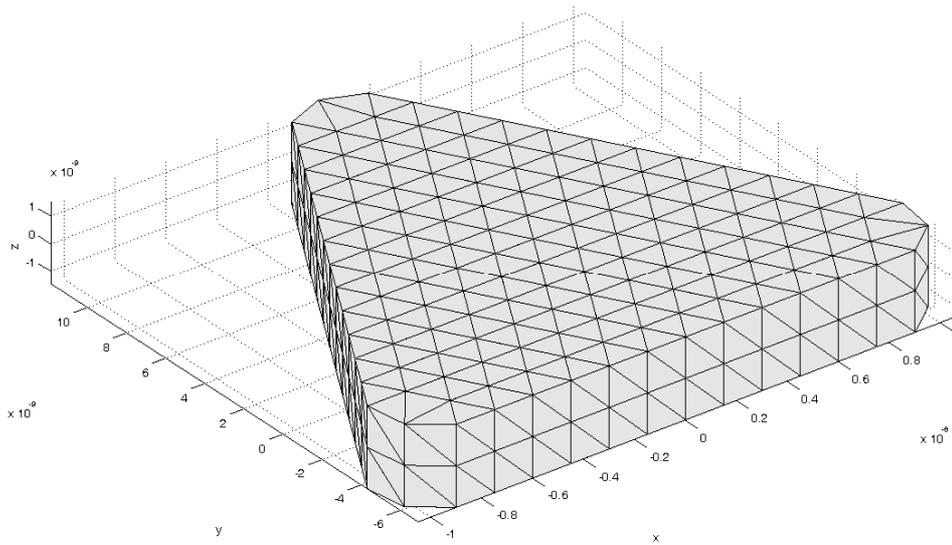


Fig.4.29a: mesh del nano prisma con $snip=0.75$

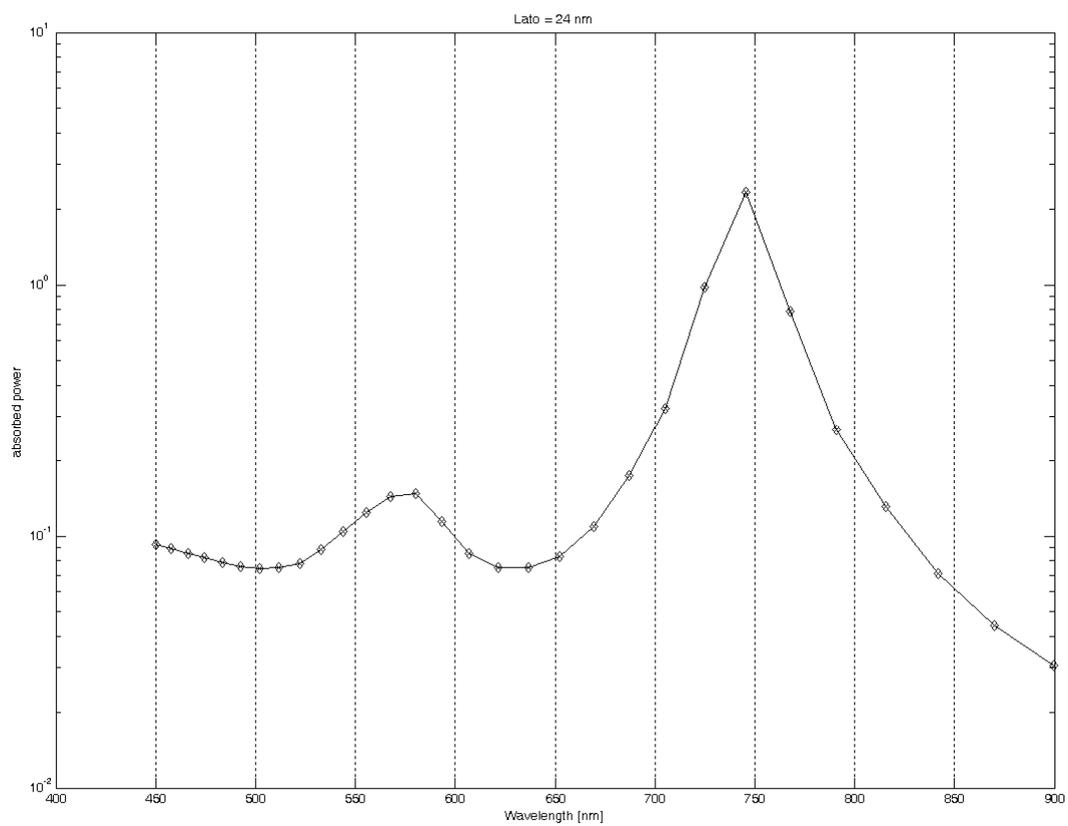


Fig.4.30: λ di risonanza per nano prisma con $snip=0,625$ (mesh a 10 suddivisioni)

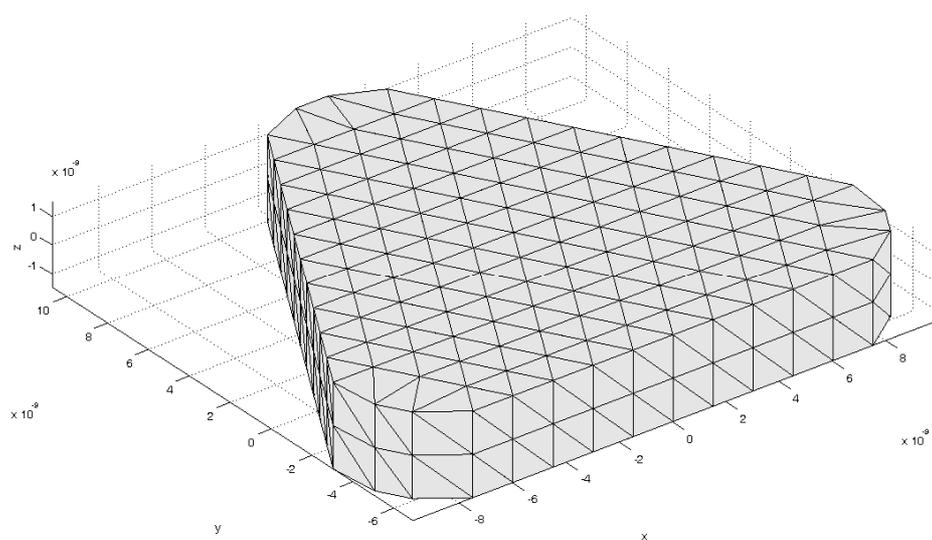


Fig.4.30a: mesh del nano prisma con $snip=0.625$

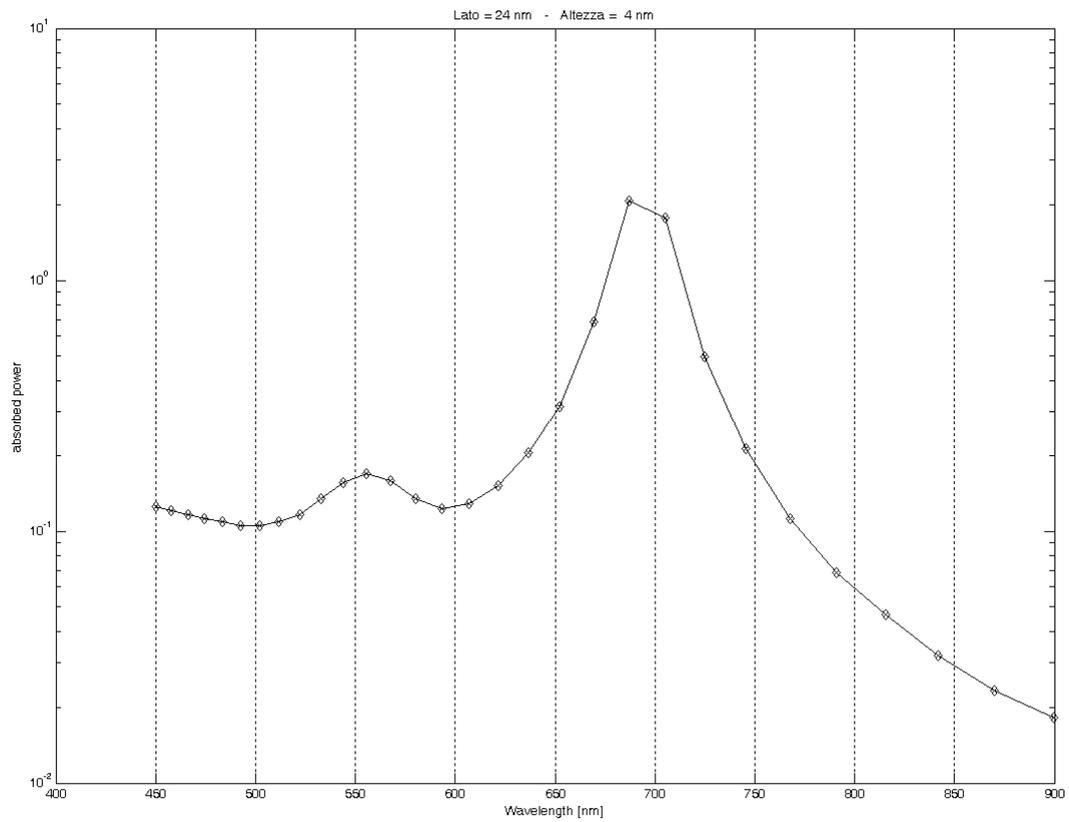


Fig4.31: λ di risonanza per nano prisma con $snip=0,625$ (mesh a 10 suddivisioni) spessore=4 nanometri

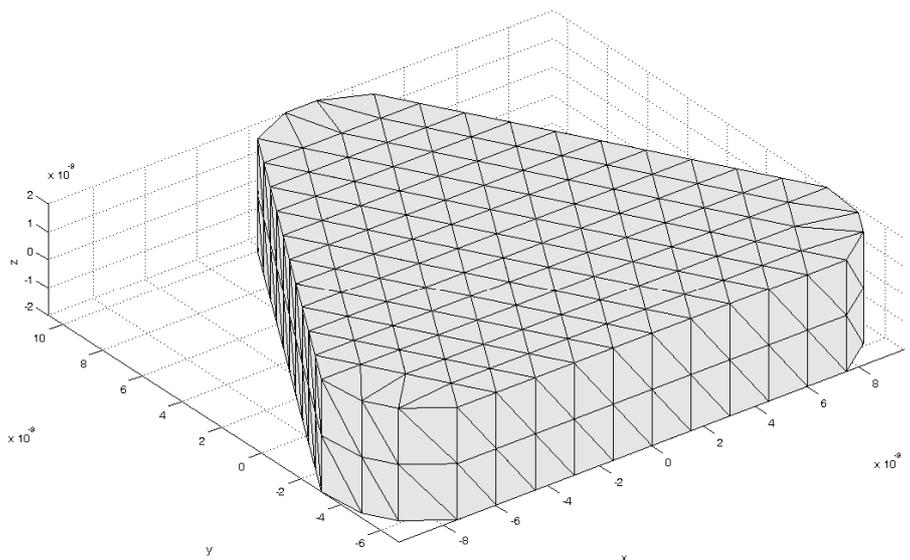


Fig4.31a: mesh del nano prisma con $snip=0.625$ e spessore=4nm

Conclusioni

Il sempre maggiore interesse per la miniaturizzazione di dispositivi nei campi più disparati della scienza, ed il fascino che il nano mondo porta con sé hanno incamminato questo ciclo di studi di dottorato verso la ricerca e l'approfondimento di tematiche legate alla realizzazione di nano strutture.

La linea di ricerca seguita per il progetto, ha posto attenzione ed interesse vero tutti gli aspetti che portassero alla realizzazione del prodotto finito, dalla sintesi dei composti, alla caratterizzazione ottica, morfologico-strutturale e calorimetrica, passando per criteri di scelta e impiego di materiali, parametri di processo e protocolli sperimentali, il più generalizzabili e versatili possibile.

Infatti, la decomposizione termica dei mercaptidi di diversa natura (MeSR), in matrice polimerica si è dimostrata essere una semplice, funzionale e versatile tecnica per la sintesi *in-situ* di nano particelle: la matrice polimerica d'altra parte, ha avuto il ruolo di mezzo di crescita volto all'ottenimento di nano particelle di dimensione e forma anzi, determinate anche dal polimero stesso utilizzato, nonché il ruolo di elemento strutturale di fase host di un nano composito.

A tal proposito, la scelta dei materiali polimerici impiegati ha tenuto conto sia delle proprietà chimico-fisiche e dunque della capacità che alcuni polimeri posseggono di veicolare la crescita delle nano strutture al fine di ottenere differenti nano particelle di differente geometria, che della validità in termini di applicazioni strutturali per l'eventuale usufrutto del prodotto finito come nano composito

Vale la pena ricordare in ultimo che la matrice polimerica impedisce fenomeni di ossidazione proteggendo la superficie delle nano particelle evitando inoltre dannosissimi

fenomeni di coalescenza e flocculazione che ne alterano le proprietà chimico fisiche rendendole poco gestibili

La versatilità della tecnica messa a punto dunque, è dovuta alla duplice possibilità sia di utilizzare mercaptidi di diversa composizione, ma anche di poter utilizzare polimeri diversi.

Seguendo i succitati criteri di scelta si è individuato nel polistirene, polivinilalcol, polivinilacetato e polimetilmetacrilato i polimeri adatti alla fase sperimentale per le proprietà ottiche e di stabilità termica alle temperature di decomposizione dei mercaptidi.

I parametri di processo, quali temperatura e tempo, si sono rilevati fondamentali per la gestione della dimensione media e della geometria finale delle particelle direttamente ottenute nella matrice polimerica mediante trattamento di annealing di blend polimero-mercaptide, a temperatura costante, in un dispositivo appositamente progettato in modo da minimizzare gradienti di temperatura massimizzando l'omogeneità di riscaldamento e dunque di nucleazione e crescita delle nano particelle in senso alla matrice polimerica.

Infine, tale processo di sintesi presenta l'importante vantaggio di un agevole *scale-up*. Infatti, è possibile aggiungere come additivo il mercaptide durante le note tecniche di hot-processing di materie plastiche, diminuendo drasticamente i rischi connessi alla tossicità delle nano particelle che essendo generate direttamente in polimero si trovano isolate dall'ambiente esterno..

I polimeri utilizzati hanno mostrato come a parità di parametri di processo e precursore organometallico, i gruppi laterali e la viscosità del polimero giochino un ruolo essenziale nell'ottenimento di una geometria piuttosto che un'altra: si ricordi che le proprietà fisico-chimiche delle nano particelle dipendono drasticamente dalla dimensione e forma delle stesse, e che quindi riuscire a manipolare e controllare tali parametri equivale a poter modulare le proprietà ottiche magnetiche elettriche, (a seconda dell'elemento sintetizzato) delle nano particelle.

In particolare, l'interesse sperimentale è stato volto all'oro, per le sue innumerevoli applicazioni in campo biomedico, elettronico, optoelettronico ed in catalisi.

Si è visto, mediante caratterizzazione ottica di assorbimento che, modulando la forma delle nano particelle, passando per esempio da geometria sferica a quella triangolare, è possibile

ottenere lunghezze d'onda di assorbimento differenti modulabili nell'intervallo del UV-vis.

I risultati sperimentali infine sono stati rafforzati e verificati mediante un modello matematico di previsione delle lunghezze d'onda di risonanza.

Quanto discusso fino ad ora sembra aprire nuove ed importanti possibilità nella realizzazione di una nuova generazione di dispositivi ottici, quali sensori ottici, basati sull'utilizzo di tali nano particelle

Rimangono comunque da chiarire l'esatta natura dei parametri cinetici ed energetici che regolano le evoluzioni geometriche delle nano particelle nonché le esatte modalità di interazione delle catene polimeriche con le superfici delle nano particelle in crescita..

Ringraziamenti

Quelli che il laboratorio di nano strutturati, che dire...ringraziamenti mi pare quasi una parola riduttiva; credo che riuscire in qualche progetto, nel lavoro in generale, dipenda anche, e non poco dai contesti umani nei quali ci si trova a svolgere la propria attività; un ambiente calmo (beh nsomma), rilassato (beh nsomma), silenzioso.....(beeeeh nsomma) e carico di disponibilità e collaborazione tra i colleghi fornisce una condizione più unica che rara dal punto di vista umano e professionale: l'armonia nel lavoro e nella crescita culturale.

Inutile prolungarmi troppo con paroloni, né esiste una che riassume brillantemente direi, ciò che penso dei miei colleghi di laboratorio: ho trovato degli amici! Zia Angela , Milly, Luisa, Mariano, Antonio, Lorelai, ecco le persone che mi hanno accompagnato in questo percorso di studi, e che mi accompagneranno ancora umanamente e professionalmente, spero e credo: i rapporti sociali e professionali sopravvivono a tutto finché si ha voglia di crescere, scambiare idee, di trasmettere qualcosa a qualcuno ed essere curiosi

Ringrazio il Dottor Gianfranco Carotenuto, primo ricercatore del CNR di Napoli, responsabile del laboratorio in cui ho potuto svolgere il dottorato di ricerca, a lui il merito di avermi permesso di accrescere le conoscenze in chimica soprattutto, con disponibilità e cordialità.

Desidero in ultimo ringraziare il professore Giovanni Miano del dipartimento di ingegneria elettrica della facoltà di Ingegneria Federico II di Napoli ed il professore Fabio Villone del DAEMI, Università degli studi di Cassino, senza la cui gentilissima collaborazione non sarebbe stato possibile realizzare la modellazione matematica dei dati sperimentali

Bibliografia

- [1] M.A.Kstner, Phys.Today, 1993, 46, 24
- [2] L:Brus, Appl.Phys.A, 1991, 53, 465
- [3] L.N.Lewis, Chemi.Rev, 1993, 932, 693
- [4] R.Freer, Nanoceramics, London Institute of Materials, 1993
- [5] D.D.Awschalom and D.P. Di Vincenzo, Phys.Today, 1995, 48, 43
- [6] J.F.Smith, Science, 1992, 258, 414
- [7] Prashant K. Jain, Ivan H. El Sayed, nanotoday, february 2007, 2, 1, 19
- [8] [G.Carotenuto, Polymer news, 2001 27,7] “[Nanostructured materials]”
- [9] [J.Perez-Juste, I.Pastoriza Santos,Coordination Chemistry Review,2005,249, 1870-1901] “[Gold nanorods:Synthesis, characterization, and applications]”
- [10] [R.J.Hunter, Foundations of colloid science 1986, 1,101]”
- [11] [G.Carotenuto, Polymer news,2000, 25, 191-199] “[Polymer based nanocomposites: new potentialities for poliymers]”
- [12][D:G:Duff, A:C: Curtis, J.Chem.Commun, 1264, **1987**, 4] “[The microstrucutre of colloidal silver: an evidence for a polytetrahedral growth sequence]”
- [13] G.Schon, U.Simon, Colloid Polym. Sci 273 1993, 101.
- [14] C. Johans, Helsinky University of Technology, Department of chemistry, “[novel routes to metal nanoparticles: electrodeposition and reactions at liquid/liquid interfaces]”
- [15] [G.Carotenuto, Polymer news,2000, 30, 251-254]
- [16] [G.Carotenuto, Polymer news, 2002 25, 191-199] “[Polymer-based nanocomposites]”
- [17] [www.news-service.stanford.edu/news/2005/september14]
- [18] [G.Carotenuto] [2001] “[preparation of nanosized fillers for polymer-based nanocomposites: analysis of the particle growth mechanism]”
- [19] [Marie-Paule Pileni, C.R.Chimie, 2003, 6, 965-978] “[Nanocrystals:fabrication, organization and collective applications]”
- [20] [A.B.R.Mayer, material science and engineering ,1998, 155-166] “[Formation of

noble metal nanoparticles within a polymeric matrix: nanoparticles features and overall morphologies]”

[21] [V.F.Puntes, K.M.Krishnan, Science ,2001, 291, 21152117]

[22] [X.Jiang, Q.Zeng, Nanotechnology , 2006, 17, 4929-4935] “[A self-seeding coreduction method for shape control of silver nanoplates]”

[23] [K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao J. Phys. Chem, B, 2003, 107, 668-677]

[24] [Au nanoparticles target cancer, review, february 2007, vol2, number 1, Nanotoday]

[25] [N.Malikova,I.Pastoriza-Santos, Langmuir, 2002, 18, 3694-3697] “[Layer-by-layer assembled mixed spherical and planar gold nanoparticles: control of interparticle interactions]”

[26] [B.M.I.van der ZandeJ. Phys. Chem. B 1999, 103, 5761-5767] “[Optical properties of aligned rod-shaped gold particles in polyvinyl alcohol films] ”

[27] [T.K.Sau,C.Murphy, J.Am. Chem.Soc,2004 126-8648-8649,] “[Room temperature, High-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution]”

[28] [T.K.Sau,C.Murphy, Langmuir, 2004, 20, 6414-6420] “[Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution]”

[29] [U. Kreibig, L. Genzel The Journal of Physical Chemistry, 1985, 97, 5451, 5457] “[Optical absorption of small metallic particles: new aspects]”

[30] [S. Shiv shankar, A.Akhilesh, Nature Materials 2004, 3, 482–488] “[Biological synthesis of triangular gold nanoprisms]”

[31] [C.Noguez,Optical materials, 2005 27, 1204-1211] “[Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles]”

[32] [C.Li, W.Cai . Phys. Chem,2006, 110, 1546 -1552] “[Ultrasonically Induced Au Nanoprisms and Their Size Manipulation Based on Aging]”

[33] [Jill E. Millstone, S.Park, J.Am.Chem.Soc. 2005, 127, 5312-5313] “[Observation of a quadrupole plasmon mode for a colloidal solution of gold nanoprisms]”

[34] [S.J.Oldenburg, R.D.Averitt, Chemical Physics, 1998, 288, 243-247] “[Nanoengineering of optical resonances]”

[35] [B.Wiley, Y.Sun, Chem. Eur.J, 2005,11,454-463] “[Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver]”

- [36] [Y.Sun, Y.Xia, Science, 2002, 298, 2176] “[Shape-Controlled Synthesis of gold and silver nanoparticles]”
- [37] [J.J.Mock, M.Barbic, Journal of chemical physics, 2002 116,6755-6759] “[Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles]”
- [38] [V.K. LaMer, R.H. Dinigar] [1950] “[theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols]”
- [39] [T.Sugimoto,Advances in colloid and interface science, 1987 11, 65-108] “[preparation of monodispersed colloidal particles]”
- [40] [K.J. Klaubunde] [2001] “[nanoscale materials in chemistry]”
- [41] [A.Sarkar, S. Kapoor, Journal of colloid and interface science, 2005, 287,496-500] [Synthesis of silver nanoprisms in formamide]”
- [42] [D.Aherme,Deindre M. Ledwith, Advaned functional materials, 2008,18,2005-2016] “[Optical properties and growth aspects of Silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature]”
- [43] [M.P.Pileni, supramolecular science, 1998, 5, 312-329] [Colloidal self-assemblies used as templates to control size, shape and self organization of nanoparticles]”
- [44] [C.C.Wang, An-Liu Chen, Journal of colloid and interface science ,2005, 293, 421-429] “[Effect of chelating polymer on the size of CdS nanocluster formation]”
- [45] [P.J.Yoon, D.L.Hunter, Polymer, 2003, 44, 5323-5339] “[Polycarbonate nanocomposites. Part I. Effect of organoclay structure on morphology and properties]”
- [46] [C.Burda, X Chen, Chem. Rev, 2005, 105,1025-1102] “[Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes]”
- [47] [R.Tannembaum, S. Reich, Advanced materials, 2002, 19, 1-5] “[Shape control of iron oxide nanoclusters in polymeric media]”
- [48] [M. P. Pileni, Applied surface science, 2001, 171, 1-14] “[Self-assemblies of nanocrystals: fabrication and collective properties]”
- [49] [S.I.Stoeva, V.Zaikovsky, Langmuir, 2005, 21, 10280-10283] “[Reversible transformations of gold nanoparticles morphology]”
- [50] [C.B.Murray, C:R.Kagan, Annu.Rev. Mater. Sci, 2000, 30, 545-610] “[Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystals assemblies]”

- [51] [Characterization of nanophasic materials edited by Zhong LI Wang, copyright 2000, Wiley WCH verlag GmbH]
- [52] [T.C.Devivaraj, Neeta L.Lala, J colloid interface sci., 2005, 28, 9402-9] “[Solvent induced shape evolution of PVP protected spherical nanoparticles into triangular nanoplates and nanorods]”
- [53] [S.Wang, S.Sato, Chem.Mater, 2003, 15,2445-2448] “[Preparation of hexagonal-close packed colloidal crystals of hydrophilic monodisperse gold nanoparticles in bulk aqueous solution]”
- [54] [A.S.Barnard L.A. Curtis, CHemPhysChem 2006, 7, 1544-1553] “[Predicting the shape and the structure of face centered cubic Gold Nanocrystals]
- [55] [C.Gutierrez-Wing, P.Santiago, Applied Physics A 2000, 71,237-243] “[Self-assembling of gold nanoparticles in one, two and three dimensions]”
- [56] [C.Murphy, .298, 2002, 2139] “[Nanocubes and nanorods]”
- [57] [P.Rao, R.Doremus, journal of non crystalline solids ,1996,203,202-205] “[Kinetics of growth of nanosized gold clusters in glass]”
- [58] [Rina Tannenbaum, Melissa Zubris, Eugene P. Goldberg, Shimon Reich, Macromolecules,2005, 38, 4254-4259,] “[Polymer-Directed Nanocluster Synthesis: Control of Particle Size and Morphology]”
- [59] [C.U.Pittman Nucleic Acids Res. 1984 114539–4557] “[Polymer support in synthesis]”
- [60] [Erica Tadd, Astra Zeno, Melissa Zubris, Rina Tannembaum, macromolecoles, 2003, 36, 6497-6502] “[Adsorption and polymer film formation on metal nanoclusters]”
- [61] P.T Bishop, *Gold Bulletin*, **2002**, 35, 89
- [62] D. Thompson, *Gold Bulletin*, 1998, 31, 111
- [63] D. Thompson, *Gold Bulletin*, **1999**, 32, 12
- [64] M.M. Maye, J. Luo, L. Han, N.N Kariuki, C.J. Zhong, *Gold Bulletin*, **2003**, 36, 75
- [65] C.W Corti, R.J Holliday, D.T Thompson, *Gold Bulletin*, **2002**, 35, 111
- [66] [C.W.Corti, R.J.Holliday, gold bulletin, 2002 35/4, 111-117] “[Developing new industrial applications for gold: gold nanotechnology]”
- [67] [J.Rosemary, T.Pradeep Journal of colloid ed interface science,2003, 268, 81-84]

“[Solvothermal synthesis of silver nanoparticles from thiolates]”

[68] [P T Bishop, Gold bulletin,2002, 35, 89-98] “[the use of gold mercaptides for decorative precious metal applications]”

[69] [J. Vasenka, S. Manne www.nanoparticles.pacificnano.com, introduction] [1993] “[Colloidal Gold Particles as an Incompressible AFM Imaging Standard for Assessing the Compressibility of Biomolecules,]”

[70] (www.aquila.infn.it)

[71] Dulia Esteban Barrera, John Alexander Rodrigues, Jairo Ernesto Perilla, revista ingenieria y investigacion vol 27 n 2 agosto 2007 (100-105) 2[Estudio de la degradacion termica de poli(alcohol vinilico) mediante termo gravimetri y termo gravimetria diferencial]”

[72] [B.Rimez, H.Rahier, G. Van Assche, 20-1-2008] “[the thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part 1: experimental study of the degradation mechanism]”

[73] B. Viswanath, Paromita Kundu, B. Mukherjee and N. Ravishankar, “[Predicting the Growth of Two-Dimensional Nanostructures]”

[74] [G. Miano, F. Villone, W. Zamboni, The International journalfor Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering, **2007**, 26,3,626-639]