



Le nanoparticelle e l'interazione radiazione-materia

Versione: ~~27/02/2018~~28/08/2013



I materiali di NANOLAB, inclusa la presente guida, sono proprietà degli autori di NANOLAB (www.nanolab.unimore.it) e distribuiti con [licenza](#) Creative Commons 3.0

Nanoparticelle

Le nanoparticelle sono particelle di materiali inorganici con dimensioni lineari tra 1 nm e inferiori a 1 μm . Poiché gli atomi hanno mediamente un diametro di un terzo di nanometro, la milionesima parte del metro, una nanoparticella solida di 5 nm sarà costituita da poche migliaia di atomi, mentre una di 50 nm da qualche milione di atomi.

Il termine nanoparticella non indica un sistema o una sostanza particolare, ma al contrario indica sistemi molto diversi tra loro, sia come dimensioni sia come composizione. Si possono avere nano-particelle metalliche (Au, Ag, ecc.) o di materiali semiconduttori (Si, SeCd, ecc.) ecc. Si possono anche avere nano-particelle composte da due o più parti di materiali diversi. Per esempio, si possono sintetizzare nanoparticelle di CdSe ricoperte da un sottilissimo strato di CsS. Infine, poiché come vedremo anche la forma è importante, si sintetizzano nano-particelle sferiche, cilindriche, cave, o fatte di vari rami.

Le nano-particelle hanno due caratteristiche che le rendono particolarmente importanti:

- Le loro proprietà dipendono non solo dalla loro composizione, ma anche dalla loro dimensione e dalla loro forma. Per esempio, la luce assorbita da nanoparticelle di oro o argento, un aspetto su cui ci focalizzeremo in queste note, può dipendere dal loro diametro e dalla forma più o meno sferica. Poiché forma e

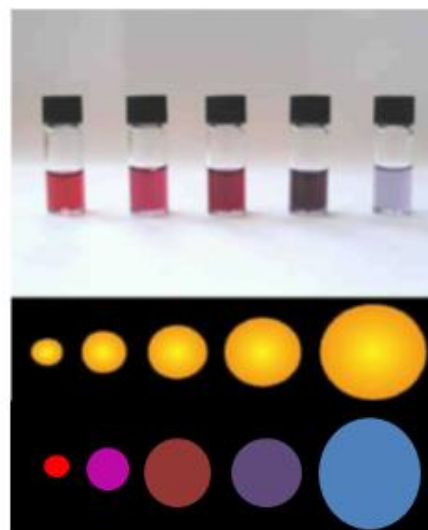


Fig. 1 La fiala di sinistra contiene colloide d'oro con nano particelle di diametro 3-30 nm: il colore appare rosso rubino. All'estremo opposto il colore blu-violetto è caratteristico di particelle d'oro con diametro di centinaia di nanometri.



dimensione possono essere controllate, entro certi limiti, è possibile disegnare e sintetizzare nanoparticelle con proprietà predefinite. Per esempio, possono assorbire luce di un colore predeterminato.

- Grazie alle piccole dimensioni, le nano-particelle hanno un elevatissimo rapporto superficie /volume. Per esempio, la superficie di una sfera è proporzionale al quadrato del raggio, mentre il volume è proporzionale al cubo del raggio. Perciò il rapporto superficie/volume cresce al diminuire della dimensione delle nanoparticelle. Questo è molto importante, perché ogni interazione delle nanoparticelle con l'ambiente esterno avviene tramite gli atomi alla superficie. Per esempio, se la nanoparticella è utilizzata come nano-sensore di un gas, a parità di materiale utilizzato, il sensore sarà molto più efficace.

In relazione agli esperimenti proposti, ci concentreremo su come le nanoparticelle interagiscono con la radiazione elettromagnetica, e perciò sul colore. Per alcuni tipi di nanoparticelle il colore **dipende dalla dimensione e dalla forma**. E' come se il colore di una palla fosse determinato dalla sua dimensione, anziché dal materiale di cui è costituita (vedi fig.1). Se le leggi che valgono alla nanoscala fossero applicabili su scala macroscopica, una palla da basket inizialmente sgonfia apparirebbe rossa, ma pompandogli dentro aria man mano che si gonfia e diventa sempre più sferica, il suo colore cambierebbe, un effetto strabiliante.

Soluzioni, colloidali, sospensioni

Le nanoparticelle sono spesso disperse in una soluzione colloidale. Un **colloide** è una sostanza che si trova in uno stato finemente disperso, intermedio tra la soluzione omogenea e la dispersione eterogenea, consiste cioè di una sostanza di dimensioni microscopiche (diametro da 1 nm a 1000 nm) dispersa in una fase continua. Le **soluzioni** invece sono sistemi omogenei in cui tutto è nella stessa fase. Ancora diverse sono le **sospensioni**, nelle quali particelle di dimensioni maggiori, e pertanto maggiormente sottoposte agli effetti della forza di gravità, prima o poi si depositano sul fondo.

Normalmente le soluzioni sono limpide. I sistemi colloidali, invece, si presentano spesso torbidi, benché questo non sia un criterio assoluto. Il colloide d'oro appare molto limpido, mentre quello d'argento è effettivamente torbido con colori "fangosi". Molte sostanze a noi familiari sono colloidali: ad esempio gelatina, maionese, nebbia, fumo (in questi due ultimi esempi abbiamo particelle di liquido o solido rispettivamente in sospensione in un mezzo gassoso).

Uno dei modi per distinguere i sistemi colloidali dalle soluzioni consiste nell'**effetto Tyndall**. Quando un raggio di luce attraversa un liquido puro o una soluzione il suo percorso non è visibile, qualunque sia il punto di vista dell'osservatore, perché le particelle in soluzione sono troppo piccole per diffondere la luce. Il diametro medio delle particelle è minore, infatti, della



lunghezza d'onda della luce visibile, il cui intervallo è approssimativamente 400-700 nm, e l'**interazione materia-radiazione** è quindi minima o nulla. Nei sistemi colloidali, invece, le dimensioni delle particelle sono paragonabili alla lunghezza d'onda della luce e si ha diffusione, per cui il percorso luminoso è visibile guardando perpendicolarmente al raggio stesso. Al crescere delle dimensioni delle particelle il fenomeno diventa sempre più evidente: la traccia del fascio luminoso si apre poiché vi è maggiore diffusione in tutte le direzioni, fino a quando a un certo punto non è più percepibile come tale ma si ha solo un chiarore diffuso. L'intensità del fenomeno è proporzionale alla concentrazione delle particelle sospese ed al cubo delle loro dimensioni.

Un dimostrazione comune di tale effetto nella vita quotidiana si ha osservando i raggi di luce quando attraversano sistemi in cui sono sospese o disperse delle particelle solide o liquide (ad esempio della polvere o delle gocce d'acqua in aria- vedi fig.2). lo stesso accade per i fanali di un'auto accesi in una giornata di nebbia. Tra le applicazioni dell'effetto Tyndall troviamo ad esempio gli strumenti che misurano la torbidità di un liquido quali il vino, detti torbidimetri e nefelometri.

Tabella riassuntiva	Si deposita?	Effetto Tyndall	Diametro particelle
Soluzione	No	No	< 1nm
Colloide	No	Si	1 nm ÷ 1000 nm
Sospensione	Si	Si	> 1000 nm



Fig. 2 Esempio di effetto Tyndall nella realtà quotidiana. Immagine Wiki

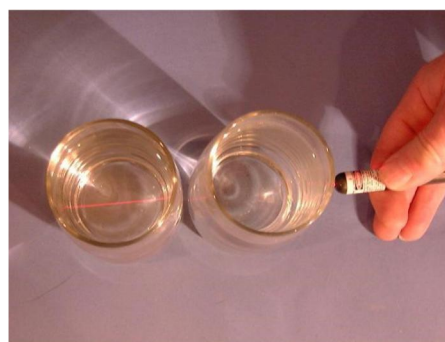


Fig. 3 Il raggio laser è visibile nel secondo bicchiere (colloide) ma non nel primo (acqua).

Il Colore

Quello che i nostri occhi percepiscono come colore di un oggetto o di una sostanza, è, in effetti, il risultato di un processo complicato, in cui una radiazione elettromagnetica prodotta da una sorgente luminosa interagisce con una sostanza, ne è parzialmente assorbita o diffusa e, infine, raggiunge i nostri occhi. Spesso, negli esperimenti di fisica della materia, ciò che si



vuole isolare è proprio l'interazione della radiazione con la materia, poiché questa dipende dalle proprietà intrinseche del materiale e ne rivela quindi la natura. Negli esperimenti, perciò, l'occhio è sostituito da un rivelatore (spettrofotometro) che può misurare l'esatta intensità della radiazione diffusa in un largo intervallo di frequenze. In molti casi, poi, si procede utilizzando una radiazione monocromatica, come quella emessa da un laser o da un sincrotrone.

La maggior parte delle sorgenti luminose ha spettri di emissione caratteristici, talvolta anche molto diversi tra loro. Di conseguenza il colore di un oggetto (o lo spettro raccolto da uno spettrofotometro) illuminato dalla luce del sole, che emette intensamente in tutte le frequenze del visibile, sarà diverso da quello percepito alla luce di un LED, che emette preferenzialmente a certe frequenze, o alla luce di una lampada a filamento, che emette debolmente nelle frequenze più alte del visibile dando agli oggetti un tono giallastro, un fenomeno ben noto ai fotografi.

Il colore percepito o lo spettro raccolto, dipende poi solitamente da come la luce della sorgente è assorbita o diffusa dall'oggetto che osserviamo prima di raggiungere l'occhio o lo spettrofotometro. Nella maggior parte dei casi, questo dipende dalle sostanze che compongono l'oggetto, più specificatamente da come gli atomi o le molecole che lo compongono assorbono parte della luce della sorgente. Noi, infatti, vediamo la luce che non è **assorbita**, cioè la luce che è trasmessa o diffusa dagli oggetti che guardiamo.

Più raramente il colore dipende non dai pigmenti ma dalla struttura (**colori strutturali**). *Pattern* superficiali alla micro o nanoscala (devono avere dimensioni tipiche comparabili a quelle della radiazione visibile) che provocano interferenza tra la luce incidente e riflessa causano colori diversi. Esempi di colori strutturali sono quelli di molti sistemi in natura, delle bolle di sapone, di alcune piante come la Selaginella Willdenowii (vedi figura), di alcune piume,

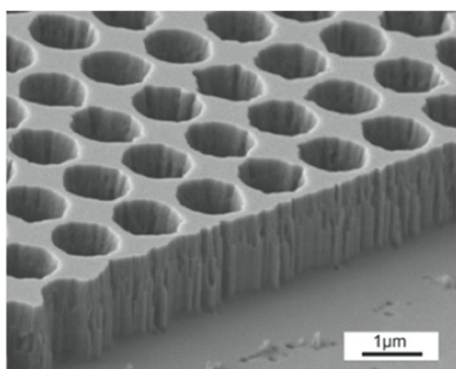


Fig. 4 Da sinistra. Le ali delle farfalle Morpho devono il loro blu ad una microstruttura ad alveare analoga ai cristalli fotonici (Immagine wik). Il cristallo fotonico di tungsteno nanostrutturato. Un esempio di colore strutturale Selaginella Willdenowii. Per gentile concessione foto di Daniela Rambaldini.

corazze di coleottero, ali di farfalle e, per quanto riguarda le più recenti applicazioni, i **cristalli fotonici**, sistemi progettati appositamente per bloccare alcune frequenze e permetterne altre.

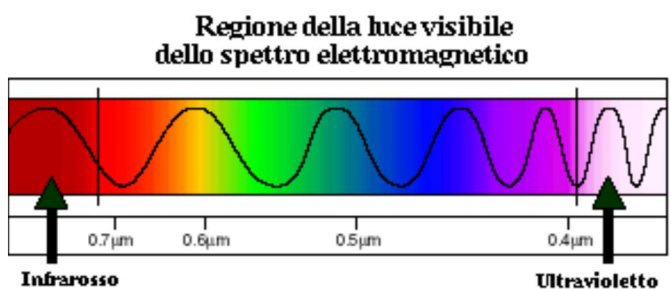


Fig. 5 La ruota dei colori complementari: in base al colore assorbito è possibile prevedere quello riflesso e viceversa

In ogni caso, se un materiale assorbe in uno stretto intervallo di frequenze corrispondente a un colore dello spettro visibile, un metodo molto semplice e pratico per prevedere quale colore sarà visibile è quello di utilizzare una **ruota dei colori**. Il materiale rifletterà, diffonderà e trasmetterà con la massima efficienza le frequenze del colore che si trova nella posizione opposta sulla ruota (colori complementari). Ad es. se è assorbito solo il blu, il materiale apparirà arancione. Quando più colori sono assorbiti la previsione diventa però più difficile e spesso inaccurata.

Il colore dei metalli

Ci sono molti meccanismi microscopici attraverso i quali la luce interagisce con la materia. Quali siano dominanti, dipende dal materiale e dalla frequenza della radiazione. In ogni caso, il colore di un oggetto macroscopico è caratteristico della sostanza di cui è composto (in genere, naturalmente, dipende solo dallo strato più superficiale, che è comunque di spessore grande rispetto alla scala nanometrica).

Nel caso dei metalli esposti a una radiazione con frequenze nel visibile e nell'ultravioletto, la risposta del materiale a una radiazione elettromagnetica è dovuta principalmente agli elettroni di valenza del metallo. Contrariamente ai materiali isolanti o semiconduttori, infatti, gli elettroni di valenza sono debolmente legati agli ioni e possono rispondere facilmente a un campo elettrico oscillante nel tempo. Questi elettroni sono in grado di sostenere oscillazioni collettive, in cui cioè tutti gli elettroni si muovono in fase, a una frequenza propria, detta **frequenza di plasma**, data da

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}$$

Qui m_e è la massa elettronica, uguale per tutti i metalli. La frequenza di plasma dipende quindi essenzialmente dalla densità di elettroni di valenza N_e .

L'oscillazione degli elettroni a cui è applicato un campo elettrico oscillante può essere immaginata come il moto di una massa che risente di una forza elastica di richiamo, qui dovuta

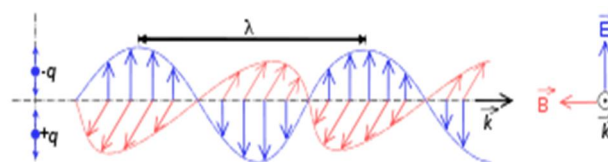


Fig. 6 Componenti di un'onda elettromagnetica. Sia il campo elettrico E che quello magnetico B hanno andamento sinusoidale Immagine wikipedia



agli ioni. Come è noto dalla fisica classica, il sistema massa-molla ha una frequenza propria, detta **frequenza di risonanza** poiché per trasferire energia al sistema in modo efficiente, è necessario applicare una forza a questa frequenza. Questo moto oscillatorio degli elettroni che seguono il modo sinusoidale del campo elettrico è detto modo plasmonico o **plasmon**.¹

Nel caso della radiazione, la forza applicata è il campo elettrico oscillante della radiazione (la componente magnetica può essere trascurata alle frequenze ottiche). Il campo elettromagnetico può propagarsi efficacemente in un metallo solo alla frequenza di plasma, poiché in questo caso campo elettrico e oscillazione di plasma sono sfasati di 90° e non si ha dissipazione. A frequenze inferiori, invece, si ha poca o non si ha affatto propagazione, e il metallo riflette perciò la luce ricevuta. Poiché la frequenza di plasma cade generalmente nella regione ultravioletta, la luce visibile non si può propagare nel metallo. Perciò molti metalli sono totalmente riflettenti, in accordo con l'esperienza quotidiana.

Nel caso dell'oro, esso assorbe principalmente nel viola e nelle frequenze adiacenti: le frequenze rimanenti si sommano e di conseguenza gli oggetti ci appaiono gialli.

E' interessante valutare l'ordine di grandezza della frequenza delle oscillazioni di plasma con un esempio. Se un vetro (velocità di propagazione della luce $v=2 \times 10^8$ m/s) assorbe la luce blu con lunghezza d'onda $\lambda = 450$ nm, la frequenza naturale di oscillazione degli elettroni nel materiale è $f = v/\lambda = (2 \times 10^8 \text{ m/s})/450 \times 10^{-9} \text{ m} = 7 \times 100^{14} \text{ Hz} = 700$ THz.

Il colore alla nanoscala

Anche nel caso delle nanoparticelle metalliche, l'assorbimento della luce (e quindi il colore) è dovuto alle oscillazioni collettive degli elettroni di valenza, cioè i plasmoni, come nel caso macroscopico. Tuttavia, alla nanoscala queste oscillazioni dipendono non solo dal materiale, ma anche dalla dimensione degli oggetti con cui la radiazione elettromagnetica interagisce e dall'ambiente in cui le nanoparticelle sono immerse (fig.7). Questa forte dipendenza permette di utilizzare le nanoparticelle come sensori molecolari ad altissima sensibilità.

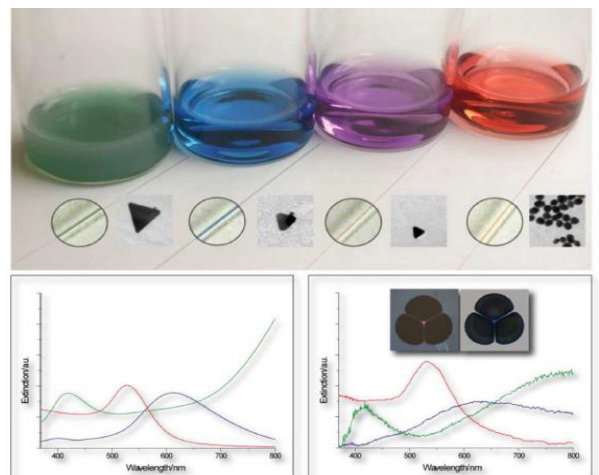


Fig. 7 Colori generati da forme e dimensioni diverse di nanoparticelle in soluzione colloidale : triangoli d'argento (120, 50, e 26nm di lato e sfere d'oro (30nm diametro). Per gentile concessione di Csáki-Fritzsche-Schroeder Institute of Photonic Technology (IPHT), Jena <http://www.ipht-jena.de/en/home.html> .

¹ Il termine plasmon sottolinea il fatto che questo modo oscillatorio, sebbene possa spiegarsi in termini di onde di carica secondo la fisica classica, può interagire con alte particelle cariche scambiando quanti di energia. In modo analogo, la radiazione elettromagnetica, che può essere descritta come un'onda classica quando si propaga liberamente, interagisce con gli atomi scambiando quanti di energia detti fotoni.



Quando la radiazione elettromagnetica incide sulle nanoparticelle, essa induce un dipolo elettrico istantaneo, spostando gli elettroni di valenza, che in un metallo possono essere considerati quasi liberi, lungo la direzione del campo. In questo modo sulla superficie si produce una carica negativa netta a un estremo, e una carica positiva di uguale intensità, dovuta agli ioni, all'estremità opposta della nanoparticella (fig.8).

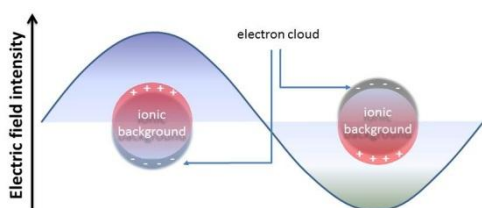


Fig. 8 Le eccitazioni collettive delle cariche elettroniche dovute al campo elettromagnetico sono dette LSPR: Risonanza Plasmonica Localizzata di Superficie.

Questo sbilanciamento di carica induce a sua volta una forza di richiamo per gli elettroni, come in un sistema massa-molla, analogamente al caso di volume. Qui, tuttavia, l'intensità della forza di richiamo dipende dalla densità di carica di superficie e, perciò, dalla dimensione e dalla forma della superficie stessa. Dipende inoltre dalla sostanza che la circonda, attraverso la sua costante dielettrica. Nell'analogia del sistema massa-molla, un mezzo dielettrico che circonda la nanoparticella può essere rappresentato da una sostanza altamente viscosa quale l'olio.

Analogamente alle oscillazioni plasmoniche, una molla nel vuoto oscillerà con una frequenza più alta rispetto ad una molla immersa nell'olio.

Queste eccitazioni collettive delle cariche elettroniche sono dette **Localized Surface Plasmon resonances (LSPR)** per sottolineare il fatto che tali moti collettivi hanno luogo vicino alla superficie del materiale, e sono localizzate nel volume ridotto di una nanoparticella. Queste eccitazioni sono, infatti, possibili solo se la lunghezza d'onda della luce è molto più grande del diametro della particella. Poiché la luce visibile ha lunghezze d'onda dell'ordine delle centinaia di nanometri, è necessario che la particella abbia diametro nanometrico per dare luogo a queste eccitazioni. D'altra parte, se la radiazione elettromagnetica ha una frequenza risonante con queste oscillazioni, l'interazione tra la radiazione e la nanoparticella è estremamente intensa.

Le LSPR delle nanoparticelle d'oro hanno energia più bassa di quelle dell'oro macroscopico, e cadono generalmente nel visibile. Le nanoparticelle danno perciò una specifica colorazione alla matrice in cui sono immerse. All'aumentare delle dimensioni delle nanoparticelle, la frequenza di assorbimento diminuisce, cioè si sposta verso il rosso. Ancora più sensibile è la dipendenza della frequenza di assorbimento dall'indice di rifrazione (costante dielettrica) del mezzo. Una costante di assorbimento maggiore induce una frequenza plasmonica, e quindi di assorbimento, più bassa, sempre più spostata verso il rosso.

L'interazione della luce con le nanoparticelle è abbastanza semplice da descrivere teoricamente se le particelle sono sferiche. Una tale teoria fu proposta già nel 1908 da G. Mie, e ha trovato applicazione principalmente nel campo della fisica dell'atmosfera. La teoria, che consiste in una soluzione esatta delle equazioni di Maxwell per una particella sferica, omogenea, immersa in un dielettrico, predice, infatti, quanta luce è assorbita, diffusa, e in che



direzione, a una data frequenza della radiazione incidente. Per particelle con diametri dell'ordine di 10 nm illuminate da luce visibile, la radiazione è quasi totalmente assorbita. Per particelle più grandi, dell'ordine di 100 nm, tuttavia, una parte sostanziale della radiazione viene diffusa. La frazione di radiazione assorbita sommata a quella diffusa è detta **coefficiente di estinzione** e dipende dalla frequenza considerata. Sono disponibili in rete numerose simulazioni basate su questa teoria, attraverso le quali è possibile prevedere lo spettro di estinzione di nanoparticelle di diverso diametro e ambiente dielettrico

[Home](#) > [Laboratori](#) > [Nanoparticelle](#) > Background reading

Come si è detto, alla scala nanometrica anche la forma ha influenza sulle frequenze di assorbimento della luce, e quindi sul colore della soluzione colloidale che contiene le nanoparticelle. Per esempio, è possibile sintetizzare nanoparticelle cave al loro interno. Queste nanoparticelle hanno frequenze di assorbimento più basse delle corrispondenti nanoparticelle piene. Questo fenomeno è dovuto all'interazione tra l'oscillazione di carica sulla superficie interna e quella sulla superficie esterna della nanoparticella. Una particella di forma allungata, come per esempio un nanocilindro, invece, avrà due modi principali di oscillazione, uno longitudinale all'asse, con una frequenza più bassa, e uno trasversale, con una frequenza più alta. Per motivi analoghi, se due o più nanoparticelle si avvicinano molto, un fenomeno di aggregazione molto comune nelle soluzioni colloidali, possono sviluppare modi di oscillazione della carica elettronica comuni tra le nanoparticelle. In pratica, dal punto di vista ottico, più nanoparticella aggregate appariranno come un'unica nanoparticella più grande, e, quindi, con una frequenza di assorbimento più bassa.

Una caratteristica particolarmente importante delle nanoparticelle è di esaltare il campo elettrico della radiazione ricevuta in prossimità della superficie. Quanto più è piccolo il raggio di curvatura, tanto più il campo è esaltato. Questo può essere interpretato come la concentrazione delle cariche elettroniche, forzate a oscillare dal campo elettrico, in prossimità delle punte. Il campo generato nelle immediate vicinanze delle nanoparticelle può essere molto alto, e permette di esaltare altri processi che dipendono dalla radiazione. Per esempio, se una molecola si trova nelle vicinanze di una nanoparticella, la sua risposta al campo elettromagnetico può essere fortemente aumentata. Localizzando una

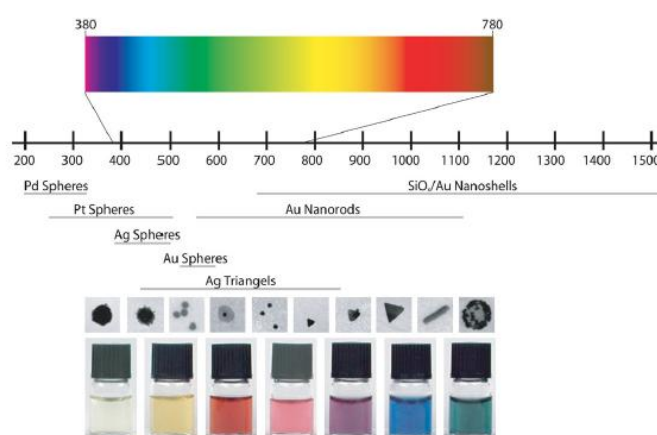


Fig. 9 Le frequenze plasmoniche di nanoparticelle colloidali di differenti materiali, dimensioni e forma coprono praticamente l'intero spettro elettromagnetico. Pd: Palladio, Pt: Platino, Ag: Argento, Au: Oro, SiO₂: Ossido di silicio contribuiscono a determinare il colore. Per gentile concessione di Csáki-Fritzsche-Schroeder Institute of Photonic Technology (IPHT), Jena



molecola tra due nanoparticelle vicine con una forma appuntita, è possibile rivelare la luce assorbita o emessa anche da una sola molecola!

Applicazioni delle nanoparticelle d'oro e d'argento²

Funzionalizzazione e sensori colorimetrici

L'elevata interazione delle nanoparticelle con la radiazione visibile, dovuta al fenomeno delle LSPR, e l'elevata sensibilità a cambiamenti nella forma delle nanoparticelle e nel dielettrico circostante, permette di sfruttare insiemi di nanoparticelle come piattaforme per sensori chimici e biologici, con sensibilità elevatissima, addirittura in grado di rivelare la presenza di una singola molecola *target*. L'idea fondamentale è di rendere le nanoparticelle sensibili a specifiche molecole o tessuti che si desiderano rivelare. Spesso, per fare questo, si attacca con mezzi chimici alle nanoparticelle qualche sistema molecolare che riconosce e attrae le molecole o i tessuti *target*. In molti casi si tratta di un anticorpo che riconosce e lega (**docking**) specifici target biologici. Questo processo viene indicato con il nome di **funzionalizzazione**.

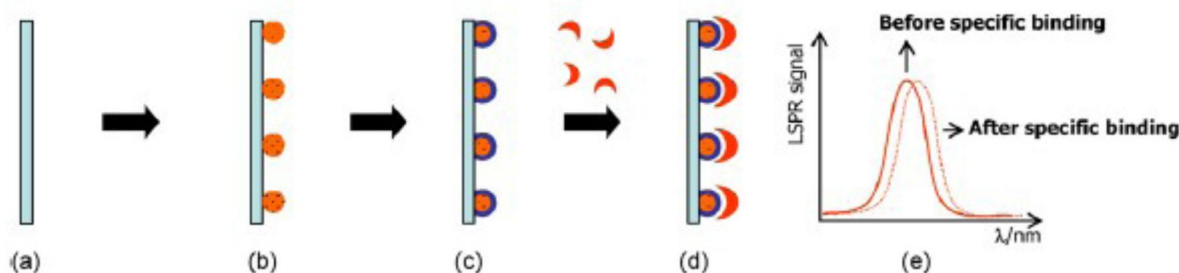


Fig. 10 Effetto sullo spettro di assorbimento dell'aggregazione di molecole. Immagine distribuita sotto licenza Commons Sharealike da Nanoyou <http://naoyou.eu/>

Uno degli esempi sicuramente più conosciuti di **senore colorimetrico** sono i test di gravidanza. In alcuni casi la striscia rosata di un test di gravidanza positivo è costituita da colloide d'oro le cui nanoparticelle si sono legate ad anticorpi legati a loro volta all'ormone hCG (human Chorionic gonadotropin) nell'urina. Le nanoparticelle e l'ormone ad esse aggregato sono poi catturate da ulteriori anticorpi nella regione della striscia reattiva del test, che assume così il caratteristico colore rosato.³

In altre applicazioni, le particelle d'oro possono venire funzionalizzate attaccando sequenze di DNA in grado di riconoscere e legarsi a sequenze complementari di DNA a loro volta attaccate

² Sono qui riportati in modo estremamente sintetico alcuni esempi di applicazioni attuali delle nanoparticelle metalliche. Per una lettura più approfondita si rimanda ai link successivi.

³ http://www.accutest.net/products/pdf/pf52a250_labmanual.pdf



ad altre nanoparticelle. In seguito al legame tra le sequenze complementari di DNA, le nanoparticelle si avvicinano tra loro. Di conseguenza a causa dello spostamento nell'assorbimento dovuto all'aggregazione la sospensione cambia colore, fornendo così una risposta positiva al test sulla presenza o meno di quella specifica sequenza di DNA.

Anche per rivelare con elevata sensibilità la presenza in una soluzione di specifiche molecole, è possibile funzionalizzare le nanoparticelle con altre molecole a cui le molecole target si possono attaccare (docking). In seguito a tale processo, la costante dielettrica del mezzo circostante la nanoparticella cambierà leggermente, modificando l'assorbimento della luce e quindi il colore della soluzione colloidale.

Funzionalizzazioni di particelle con diverse molecole possono infine permettere la rivelazione contemporanea di diversi sistemi molecolari contemporaneamente presenti nell'elettrolita (**rivelazione multiparametrica**).

Colorazione di smalti e vetri

Fin dal IV secolo d.c. gli artigiani aggiungevano sali d'oro alla mistura di vetro per ottenere un rosso acceso. Riscaldando la mistura di vetro gli ioni d'oro dei sali si trasformavano in atomi d'oro neutri che si aggregavano formando nanoparticelle, le quali rimanevano disperse dentro ad una matrice di ossido di silicio, producendo un materiale che assorbe tutte le frequenze della luce visibile a parte il rosso. Le vetrate si possono ancora ammirare in molte chiese di origine medioevale. Era il primo inconsapevole esempio di applicazione nanotecnologica.

In Italia, durante il XV e XVI secolo, gli artigiani utilizzavano nanoparticelle per decorare il vasellame. Si trattava di una tecnica messa a punto dai musulmani del medio oriente durante il IX secolo, poi diffusasi in Spagna durante il medioevo, ed infine arrivata in Italia. Il vasellame presentava una lucentezza (patina lucente) iridescente rosso oro. Tale effetto era ottenuto mescolando sali di argento ed oro con aceto, oca ed argilla, ed applicando la mistura al



Fig. 11 La coppa di Licurgo – Immagine wikipedia

vasellame precedentemente smaltato (con una vernice vetrosa). In seguito al successivo riscaldamento in forno gli ioni metallici della mistura erano ridotti a nanoparticelle metalliche di 5-100 nm di diametro. In particolare il colore rosso proveniva dal rame. Naturalmente, solo oggi siamo in grado di comprendere l'origine 'nano' di questi colori.

Un altro esempio molto noto di nanotecnologia *ante litteram* è offerto dalla famosa coppa di Licurgo, in vetro dicroico che appare verde in



Nano-medicina

Una delle più attuali e interessanti applicazioni delle nanoparticelle d'oro in nanomedicina è il loro impiego nella lotta al cancro. In particolare, la fototerapia sfrutta l'**intenso assorbimento** luminoso dei colloidali d'oro. Tali sostanze possono essere considerate chimicamente e biologicamente inerti e, opportunamente funzionalizzate per riconoscere recettori presenti solo nei tessuti patologici, possono accumularsi nei tessuti malati. Assorbendo energia luminosa e convertendola in energia termica, possono così distruggere le cellule malate semplicemente riscaldandole.

Attualmente vengono prodotte nanoparticelle d'oro cave con frequenze di risonanza prossime all'infrarosso NIR (near infrared): ciò significa che irraggiata con luce di questa frequenza una nanoparticella è in grado di acquisire in modo efficiente una notevole quantità di energia dalla luce e trasformarla in calore. Poiché l'acqua e la maggior parte delle biomolecole non assorbono in questa regione dello spettro elettromagnetico (i tessuti biologici presentano una finestra di elevata trasmissività tra i 650 e i 900 nm) è possibile irraggiare con un laser NIR il tessuto a una certa profondità, e produrre in risonanza il riscaldamento delle nanoparticelle d'oro e la successiva necrosi del tessuto tumorale, salvaguardando però le cellule sane circostanti.

Crescita di nano-materiali

Le nanoparticelle metalliche possono essere utilizzate per favorire la crescita di altri nanomateriali, per esempio tramite la CVD, **Chemical Vapor Deposition**, un esempio di approccio di crescita bottom up. In generale la sigla CVD si riferisce ad un gruppo di processi dove i solidi si formano partendo da una fase gassosa. In questo caso nanoparticelle d'oro vengono depositate su un substrato e fungono da catalizzatore, agendo come un luogo di attrazione per le molecole in fase gassosa. Il substrato viene poi inserito in una camera con un gas contenente gli elementi necessari, ad es. Silicio, che si depositano preferenzialmente al di sotto della nanoparticella, dando così luogo alla crescita di nanofili, sotto l'ombrello della nanoparticella depositata inizialmente, con lo stesso suo diametro (controllabile).

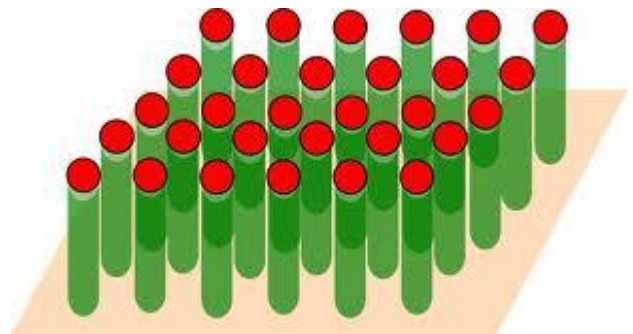


Fig. 12 Crescita di nanofili ottenuta per Chemical Vapor Deposition.

Nanoparticelle d'argento come antimicrobico.

L'effetto antimicrobico dell'argento è conosciuto fin dall'antichità e la commercializzazione di manufatti a base di nanoparticelle d'argento (indumenti, spazzolini, bende, filtri per l'acqua, etc...) è pienamente raggiunta. Nonostante gli indubbi benefici (nano filtri d'argento per l'acqua da utilizzare in situazioni di emergenza, sterilizzazione della biancheria negli ospedali a bassa temperatura, etc...), esistono tuttavia preoccupazioni che tali particelle entrando in circolo nelle tubature possano poi distruggere anche batteri benigni come quelli utilizzati per



rimuovere l'ammoniaca nei sistemi di trattamento e riciclaggio delle acque. Il dibattito è tuttora molto vivace. Ad esempio la commercializzazione di una lavatrice all'argento nano avvenuta in USA è stata per ora vietata in Europa.

Preoccupazioni sugli effetti nocivi per l'uomo e l'ambiente

L'applicazione su scala industriale delle nanoparticelle in molti ambiti della vita quotidiana, così come in specifiche applicazioni legate alla salute, fa sorgere il problema della sicurezza di questi sistemi. La dimensione nanometrica può far nascere preoccupazioni in relazione alle dimensioni ridotte, che potrebbero permettere il superamento di barriere naturali, con conseguente potenziale danno biologico. In effetti, le nanoparticelle sono molto più piccole delle più conosciute pm10, la cui percentuale nell'atmosfera è utilizzato come indicatore di inquinamento. Come si è visto, tuttavia, il termine nanoparticelle indica sistemi diversissimi tra loro. Alcuni nanosistemi sono utilizzati proprio in funzione della loro biocompatibilità, per utilizzo in ambito diagnostico, in sostituzione di molecole utilizzate attualmente e la cui tossicità è accertata.

Ha perciò poco senso preoccuparsi genericamente delle nanoparticelle semplicemente a causa della loro dimensione (molte nanoparticelle si producono spontaneamente e sono sempre presenti nell'aria che respiriamo o, come si è visto, vengono inconsapevolmente usate da secoli). Le loro proprietà possono dipendere da moltissimi dettagli, la dimensione, la superficie esposta, l'abbinamento con altri nano-sistemi, ecc. e non soltanto dalla sostanza che li sostituisce. E' perciò importante assicurarsi che ogni nuovo sistema e tecnologia (non solo in ambito nano) venga assoggettato a sperimentazioni focalizzate, in relazione alle specifiche applicazioni. Se progettiamo di utilizzare alcune nanoparticelle in prodotti di uso quotidiano, dai vestiti (vedi ad es. tessuti superidrofobici o antibatterici) alle autostrade, dobbiamo avere una ragionevole certezza che quelle specifiche particelle non siano dannose per gli uomini e per l'ambiente, rispetto alla esposizione prevedibile.

Ulteriori materiali di approfondimento

~~–Modalità di produzione alternative delle nanoparticelle (nella ricerca)~~

~~○ Video sulla generazione di nanoparticelle in un liquido grazie all'uso del laser (laser ablation) www.youtube.com/watch?v=kOy0yuWpUzU~~

~~○ Esistono numerose segnalazioni di “green chemistry” per la sintesi di nanoparticelle; uno di~~

~~questi riguarda la produzione a temperatura ambiente tramite estratti di tè o caffè.~~

~~— Mallikarjuna N. Nadagouda and Rajender S. Varma *Green Chem.*, 2008, **10**, 859-862~~

~~— e http://www.epa.gov/ord/gems/scinews_tea_nano.htm~~

~~○ Recentemente ricercatori greci e spagnoli hanno proposto una sintesi di nanoparticelle d'argento utilizzando estratto di foglie di Corbezzolo antelis Kouvaris, Andreas Delimitis, Vassilis Zaspalis, Dimitrios Papadopoulos, Sofia A. Tsipas, Nikolaos Michailidis. “Green synthesis and characterization of silver nanoparticles produced~~



~~using *Arbutus Unedo* leaf extract". *Materials Letters* 76: 18, June 2012.
Doi:10.1016/j.matlet.2012.02.025.~~

- ~~Sintesi di nanoparticelle di diverse dimensioni e forme
www.nhn.ou.edu/~bumm/NanoLab/ppt/nanogold.ppt~~

- Rischi legati all'uso delle nanoparticelle

- Proprietà antimicrobiche delle nanoparticelle d'argento e possibili effetti nocivi sulla fauna batterica degli impianti di trattamento delle acque
<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/04/080429135502.htm>
- Le nanoparticelle potrebbero ostacolare il trasporto intracellulare
<http://www.sciencedaily.com/releases/2011/08/110824091143.htm>

- Applicazioni delle nanoparticelle d'oro in medicina

- Video sull'uso di particelle d'oro nella lotta al cancro.
<http://www.youtube.com/watch?v=RBjWwlnq3cA&NR=1>
- ~~e articolo <http://www.sciencedaily.com/releases/2010/02/100216140402.htm>~~
- ~~<http://photonicswiki.org/index.php?title=Gold+Nanoparticles+%E2%80%93+Surface+Plasmon+Resonance>) terapia anti cancro – fototerapia~~
- Nanoparticelle d'argento come anticoagulante del sangue
<http://www.sciencedaily.com/releases/2009/06/090601110403.htm>

~~–Altre applicazioni~~

~~Importanza della geometria delle nanoparticelle, uso come sensore colorimetrico
<http://www.sciencedaily.com/releases/2010/06/100623085841.htm#.TmU5jwTfGnM>.
email~~

~~sopra "Nanoscale origami' enables the creation of 3D nanostructured devices for
optics and biosensing" <http://www.nanowerk.com/news/newsid-22496.php>~~

~~Nanowires da colloide d'oro <http://science.howstuffworks.com/nanowire3.htm>~~

~~Uso delle nanoparticelle nelle celle solari~~

~~<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/12/081223172705.htm>~~

~~Plasmonic tuning of optical fibers for biosensing
http://spie.org/documents/Newsroom/Imported/003692/003692_10.pdf~~

~~— A proposito della coppa di Licurgo e delle **vetrate con nanoparticelle d'oro.**~~

~~"Nanoplasmonics: the physics behind the applications " in physics today. Download at
<http://www.phy>~~

~~<http://www.phy>
[astr.gsu.edu/stockman/data/Stockman_Phys_Today_2011_Physics_behind_Applicatio](http://www.phy)
[ns.pdf](http://www.phy)~~

~~<http://master-mc.u-strasbg.fr/IMG/pdf/lycurgus.pdf>~~