

Tema: Carbonio e natura del legame chimico

**Il Carbonio:
dalla struttura atomica ai cristalli di
diamante, grafite, grafene...
...fino ai materiali compositi**

(Prof.D.Scarano)



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TORINO
Corso di Laurea in Scienza dei Materiali

3 aprile 2017 - ore 11, Aula Cannizzaro - Dip.Chimica, via Giuria 7 Torino

Sommario

- ☐ *Viaggio immaginario di un atomo di C*
- ☐ *Struttura dell'atomo e configurazione elettronica*
- ☐ *Orbitali e ibridazione sp^3 sp^2 sp*
- ☐ *Legami con altri atomi di C*
- ☐ *Allotropi*
- ☐ *Grafite - Diamante*
- ☐ *Grafene - Nanotubi - Fullerene*
- ☐ *Struttura e trasformazioni fra allotropi*
- ☐ *Compositi fra allotropi e con polimeri/ossidi/metalli/biomolecole*
- ☐ *Proprietà e applicazioni*

Il viaggio di un atomo di carbonio

“Un certo atomo di carbonio, il personaggio del nostro racconto, giace da centinaia di milioni di anni, legato a tre atomi di ossigeno e a uno di calcio, sotto forma di **roccia calcarea**: ha già una lunghissima storia cosmica alle spalle, ma la ignoreremo....

.....nell'anno 1840, un colpo di piccone lo spaccò e gli diede l'avvio verso il forno a calce, precipitandolo nel mondo delle cose che mutano. Venne arrostito finché non si separasse dal calcio e lui, fermamente **abbarbicato a due** dei suoi tre compagni **ossigeni** di prima, uscì per il camino e prese la via dell'aria: la sua storia, da immobile, si fece tumultuosa.Viaggiò col vento per otto annipoi incappò nella cattura e nell'avventura organica.....

.....fu dunque condotto dal vento, nell'anno 1848, lungo un filare di viti.

Ebbe la fortuna di rasentare una **foglia**, di penetrarvi e di essere inchiodato da un raggio di sole.... collidendo con altre innumerevoli molecole di azoto e ossigeno.....in un istante viene separato dal suo ossigeno, combinato con idrogeno e inserito in una lunga catena, quella della vita.

È entrato a far parte di una molecola di **glucosio**: viaggiò dalla fogliafino al tronco e di qui discese fino a un grappolo quasi maturo. Venne raccolto, riuscì a sfuggire alla fermentazione alcolica e giunse al vino senza mutare natura. È destino del vino esser bevuto e destino del glucosio essere ossidato

.....venne trascinato dalla corrente del sangue fino ad una fibrilla muscolare di una coscia, e qui brutalmente spaccato in due molecole di **acido lattico**, il triste araldo della fatica. Solo più tardi, qualche minuto dopo, l'ansito dei polmoni poté procurare l'ossigeno necessario a ossidare con calma quest'ultimo.

Così una nuova molecola di **anidride carbonica** ritornò nell'atmosfera.....

La molecola venne di nuovo trasportata dal vento che la portò lontano.....nel Libano e la danza si ripete.....

L'atomo di cui parliamo è ora intrappolato in una struttura che promette di durare a lungo: è il tronco venerabile di un **cedro**,se ne occupa un **tarlo**.ha scavato la sua galleria fra il tronco e la corteccia ... ha ingoiato e incastonato in se stesso il soggetto di questa storia; poiè uscito in primavera sotto forma di brutta **farfalla grigia**: lui è là, in uno dei mille occhi dell'insetto, e contribuisce alla visione sommaria e rozza con cui esso si orienta nello spazio.....

.....ma la morte degli atomi, a differenza della nostra, non è mai irrevocabile. Ecco al lavoro gli onnipresenti, gli instancabili e invisibili becchini del sottobosco, i microrganismi dell'humus. La corazza, con i suoi occhi ormai ciechi, è lentamente disintegrata, e **l'ex bevitore, ex cedro, ex tarlo**, ha nuovamente preso il volo...

Ogni duecento anni, ogni atomo di carbonio che non sia congelato in materiali ormai stabili (come appunto il calcare, o il carbon fossile, o il diamante, o certe materie plastiche) **entra e rientra nel ciclo della vita**, attraverso la porta stretta della fotosintesi.

È di nuovo tra noi, in un bicchiere di latte.Viene ingoiato..... bussa alla porta di una cellula nervosa, entra e soppianta un altro carbonio che ne faceva parte. Questa cellula appartiene a un cervello, e questo è il mio cervello, di me che scrivo..... ad imprimere sulla carta questo punto: **questo**.

... questa storia, del tutto arbitraria, è tuttavia vera. Potrei raccontare innumerevoli storie diverse, e sarebbero tutte vere:... ..di atomi di carbonio che si fanno colore o profumo nei fiori; di altri che da alghe minute a piccoli crostacei, a pesci via via più grossi, ritornano anidride carbonica nelle acque del mare, in un perpetuo spaventoso girotondo di vita e di morte, in cui ogni divoratore è immediatamente divorato.

da "Il Sistema Periodico" di Primo Levi

Come un atomo di carbonio, tutti gli atomi intorno a noi, e dentro di noi, generati all'interno di grandi stelle e "sparati" nello spazio da immani esplosioni hanno viaggiato per tempi lunghissimi nel cosmo, e mediante continui processi di aggregazione e dissociazione hanno dato origine a rocce, metalli, giacimenti di petrolio, ecc. o ad esseri viventi, attraverso un perenne 'smontaggio e montaggio'.

La materia non è qualcosa di inerte

....vibrazioni di atomi e molecole e moti di elettroni che "orbitano" intorno ai nuclei a milioni di miliardi di giri al secondo...

Com'è fatta la materia? Già parecchi secoli prima di Cristo esistevano in Grecia due filoni di pensiero a questo proposito. Uno riteneva la **materia continua**, nel senso che, pensando di suddividerla idealmente in frammenti sempre più piccoli fino a diventare infinitesimi, era pur sempre pensabile di continuare a scomporla all'infinito. L'altro riteneva la **materia discontinua**, sostenendo l'esistenza di particelle piccolissime non più ulteriormente divisibili e quindi "finite": gli atomi. La teoria dell'atomo si deve a **Leucippo** – di cui però non sappiamo praticamente nulla – essa fu perfezionata dal suo allievo **Democrito di Abdera** (ca.460-ca.360 a.C.) di cui possediamo molti frammenti e testimonianze; nella sua teoria egli ipotizza che tutta la materia è costituita da particelle, gli atomi, inaccessibili agli organi di senso e inscindibili (atomos in greco significa appunto indivisibile). Un filo ininterrotto di pensiero che si snoda attraverso più di 22 secoli, mantenuto vivo anche da personaggi come **Epicuro da Samo** (III secolo a.C.) e **Tito Lucrezio Caro** (95-55 a.C.) congiunge Democrito a **J.Dalton** (1766-1844) considerato da tutti il padre dell'atomistica moderna, avendo per primo formulato una teoria generale della costituzione della materia (ripresa in parte da Democrito e) supportata da basi scientifiche.

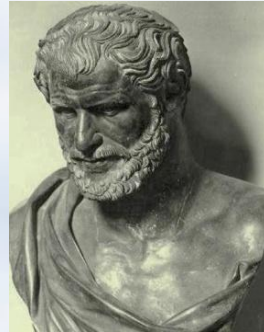
Ma il **primo** scienziato che propose un vero e proprio **modello atomico** fu **J.J.Thomson** che nel 1906 descrive appunto il suo **modello "ad anguria" panettone** il quale sebbene fosse molto primitivo ed elementare costituiva appunto un'ipotesi concreta di come potrebbe essere costituito un atomo. Fu nel 1911 che questo modello atomico fu superato dal quello di **Rutherford** che grazie ai risultati ottenuti negli esperimenti raccolti sotto il nome di **esperienza di Rutherford** propone il primo **modello nucleare** dell'atomo, ovvero di un atomo pensato come un **nucleo** intorno al quale viaggiano gli **elettroni**. Questo modello però non potendo essere confermato da alcuni principi della meccanica classica, secondo i quali una carica elettrica dotata di moto accelerato emette radiazioni elettromagnetiche, fu sostituito **dal modello atomico** del fisico danese **Niels Bohr**, nel quale però rimanevano valide molte delle intuizioni presenti nel modello di Rutherford. Al giorno d'oggi il modello di atomo considerato più vicino alla realtà è il **modello ad orbitali**, un modello puramente matematico ottenuto grazie allo studio fatto da tutti i diversi fisici atomici che si sono susseguiti, perfezionandolo volta per volta; possiamo dire che questo modello ha iniziato a prendere forma a partire dalla formulazione del **principio di indeterminazione di Heisenberg**.

Storia della linea del tempo dell'atomo

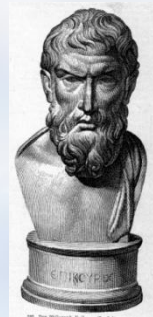
Ipotesi filosofiche



Leucippo
V sec.a.C



Democrito
V sec.a.C



Epicuro
IV sec.a.C

*... ..dalla filosofia
alla scienza*

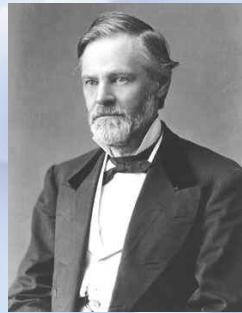
Teorie scientifiche



Dalton 1803



Thomson 1897



Rutherford 1912



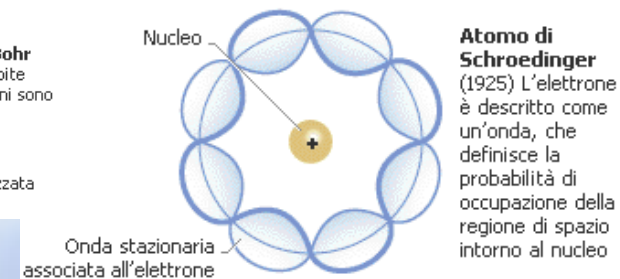
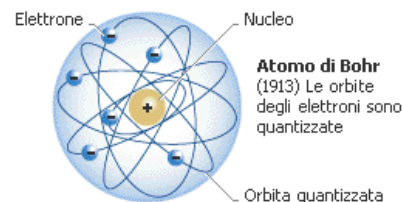
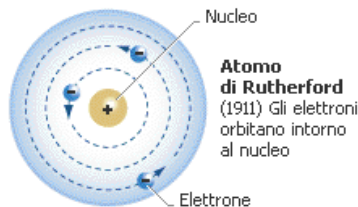
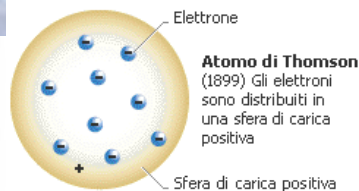
Bohr 1913



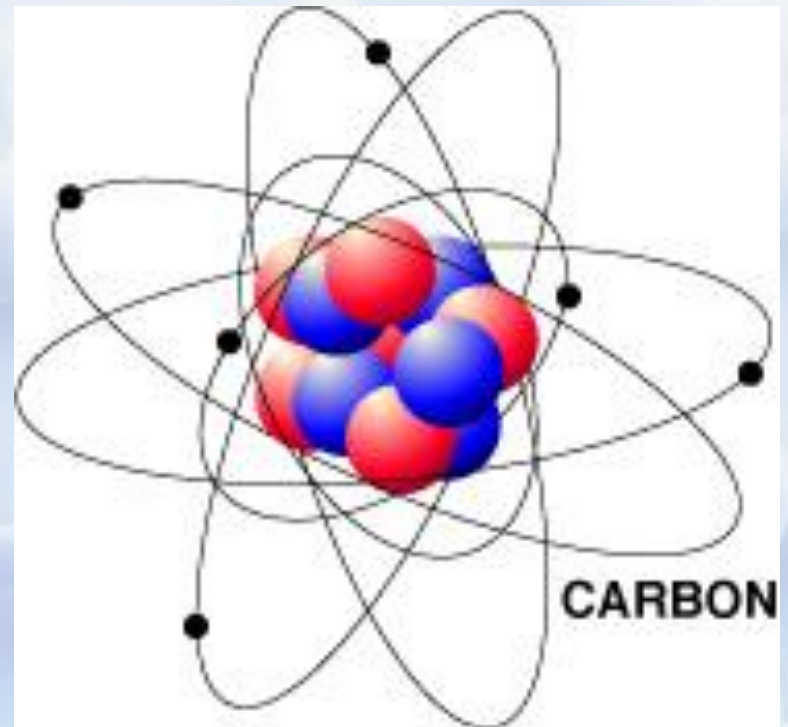
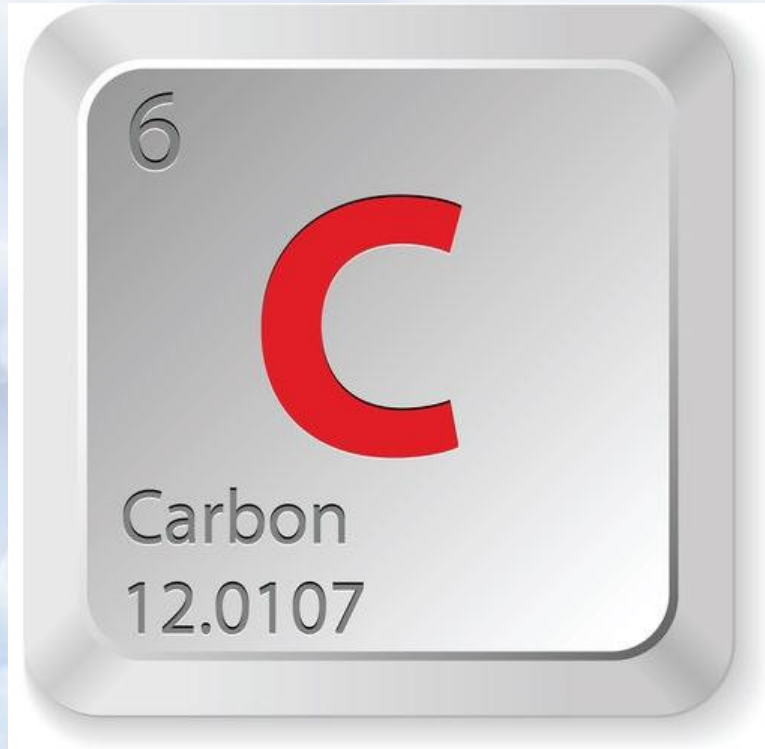
Schroedinger
1933



Atomo di Dalton.



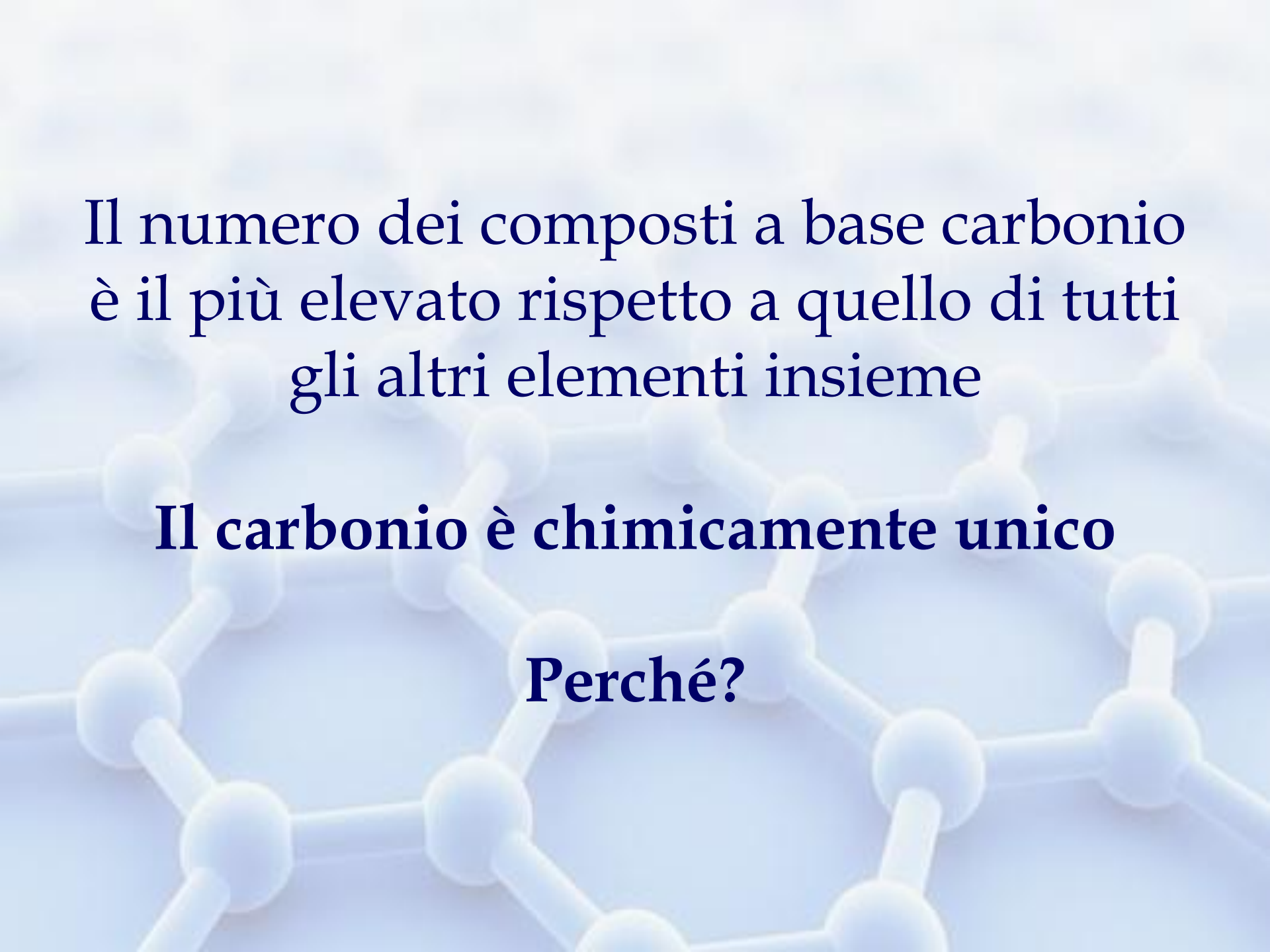
*....partiamo da
un atomo di
Carbonio*



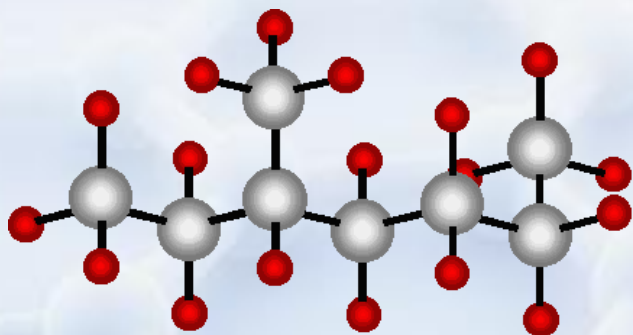
**Il numero dei composti a base carbonio
è il più elevato rispetto a quello di tutti
gli altri elementi insieme**

Il carbonio è chimicamente unico

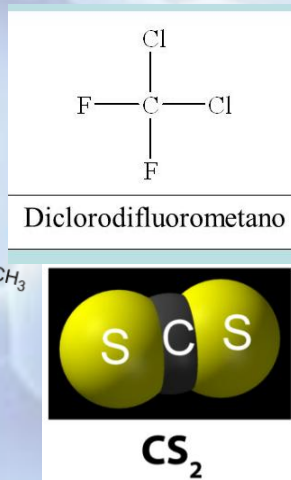
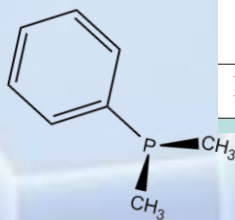
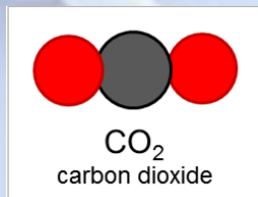
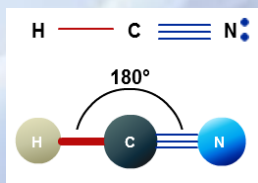
Perché?



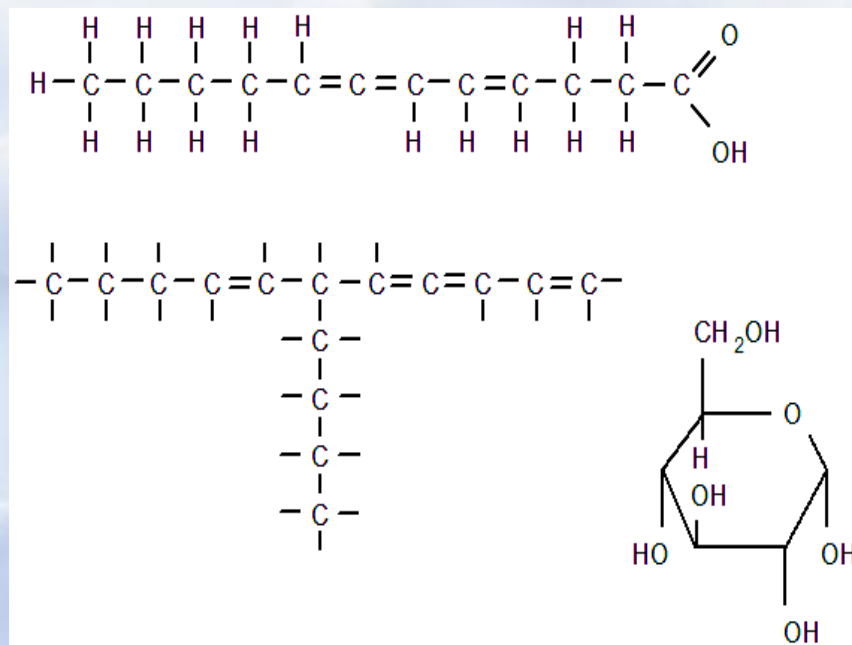
C può legarsi in modo covalente a se stesso a formare lunghe catene, a cui altri atomi possono legarsi in molteplici modi



C può formare legami covalenti forti con: H, N, P, O, S e con gli alogeni

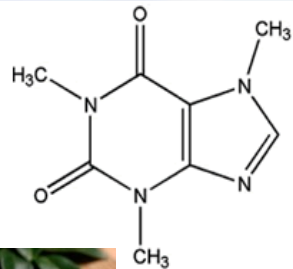


C può formare legami singoli (alcani), doppi (alcheni) e tripli (alchini)

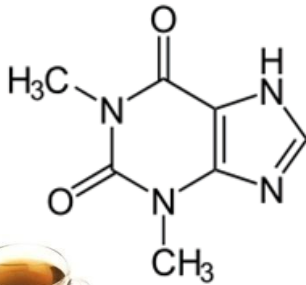


“lego” atomico !!!

*....dalle più comuni molecole presenti
in natura e nei sistemi viventi
alle molecole di sintesi*



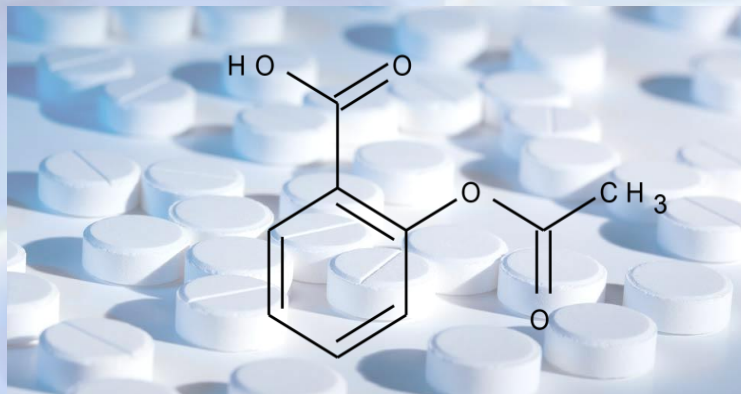
CAFFEINA



TEOFILLINA



TEOBROMINA

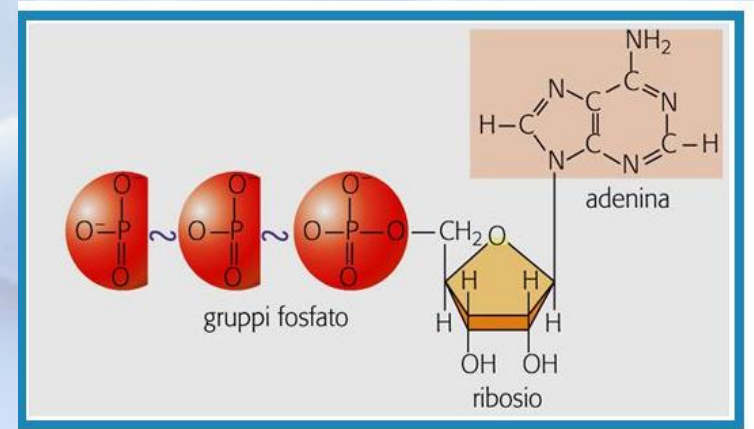


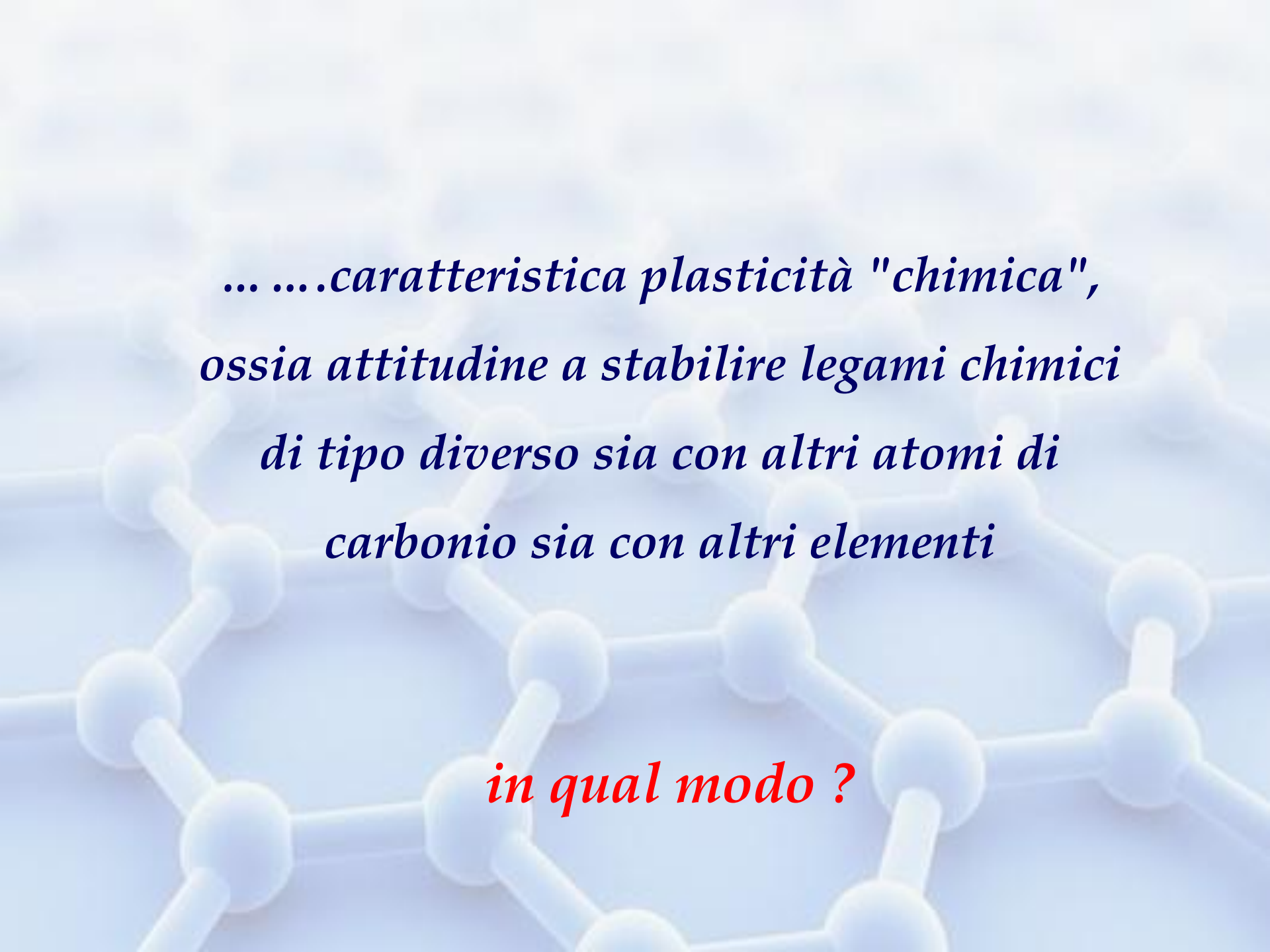
ACIDO ACETILSALICILICO

L'energia necessaria per qualunque funzione biologica è fornita da un unico composto: l'ATP (Adenosine Tri-Phosphate)



contrazione muscolare

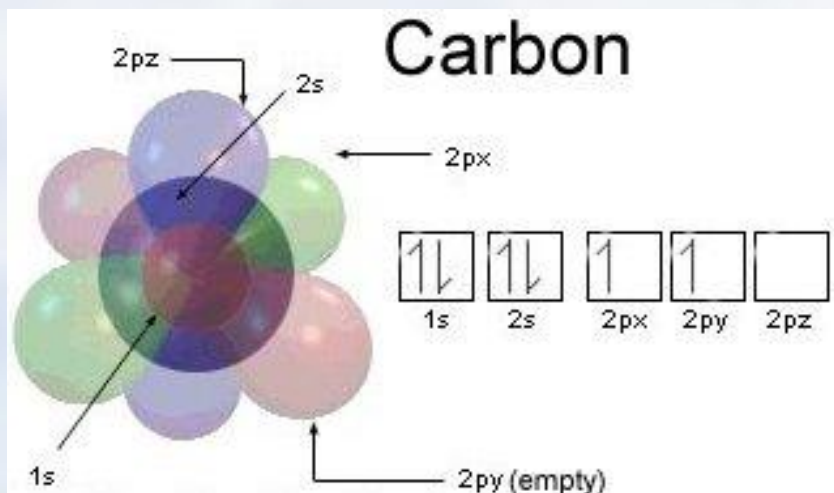




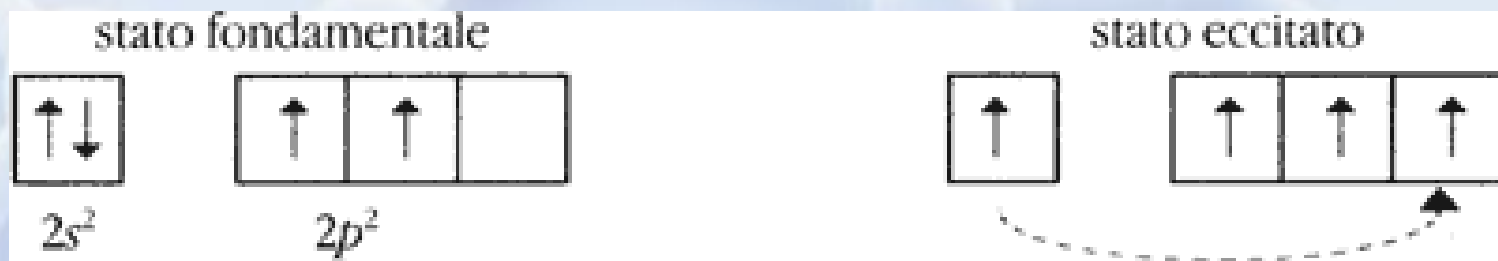
*...caratteristica plasticità "chimica",
ossia attitudine a stabilire legami chimici
di tipo diverso sia con altri atomi di
carbonio sia con altri elementi*

in qual modo ?

... ..da un singolo atomo di Carbonio



$(2s^2 2p^2)$
quattro elettroni di valenza
due occupano singolarmente due orbitali p
il terzo orbitale p è vuoto



L'atomo di carbonio passa ad uno *stato eccitato*:
un elettrone $2s$ viene promosso al livello $2p$ dove occupa il terzo orbitale vuoto p ;
ciascun orbitale è singolarmente occupato.

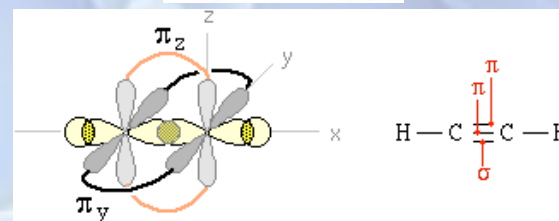
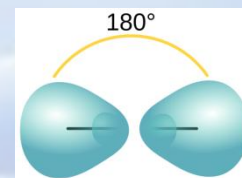
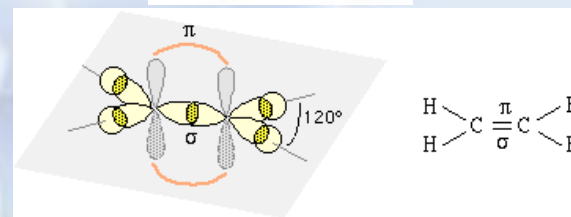
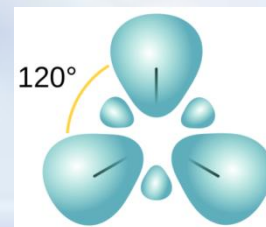
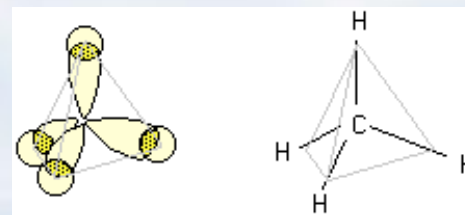
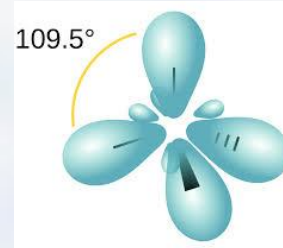
Ibridazione degli orbitali

l'orbitale 2s e gli orbitali 2p si "mescolano", formando **orbitali atomici ibridi** aventi uguale forma e uguale energia, che il carbonio utilizza per formare legami con altri atomi.

se si lega a **quattro atomi**,
utilizza **quattro orbitali ibridi sp^3**
(un orbitale s e tre orbitali p) ospitanti
ciascuno un elettrone;

se si lega a **tre atomi**,
utilizza **tre orbitali ibridi sp^2**
(un orbitale s + due orbitali p) e un orbitale p
non ibridato;

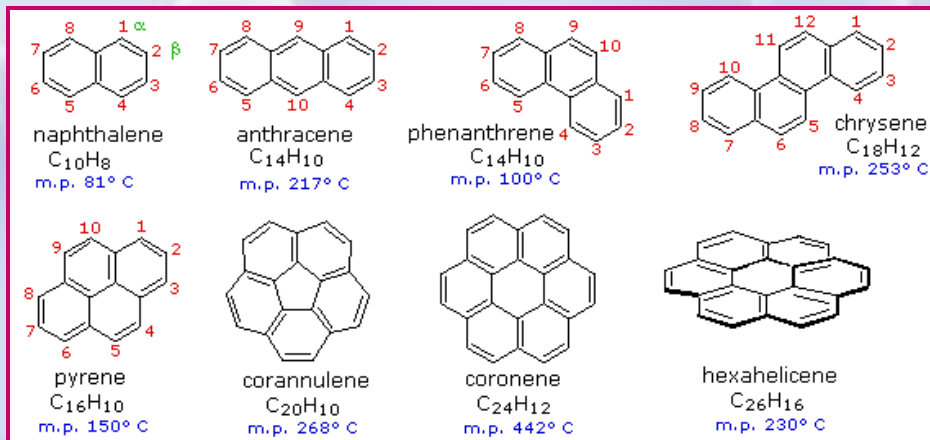
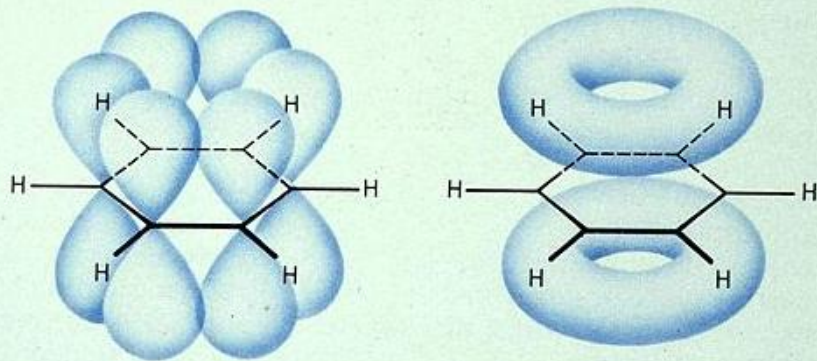
se si lega a **due atomi**,
utilizza **due orbitali ibridi sp**
(un orbitale s + un orbitale p) e due orbitali p
non ibridati.



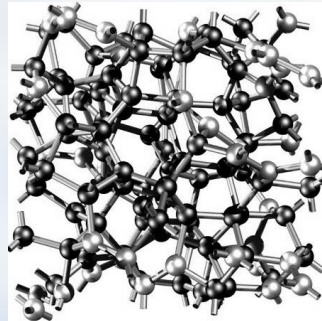
Ibridazione sp^2 e delocalizzazione elettronica

Quando sei atomi di carbonio ibridati sp^2 formano una catena che si chiude ad anello (come nel caso del benzene) gli orbitali p di ciascun carbonio si sovrappongono ciascuno parzialmente agli orbitali p dei due atomi di carbonio adiacenti in modo da dare origine a un **legame π delocalizzato**, cioè esteso a tutta la molecola. Tale legame è rappresentato da zone di densità elettronica al di sopra e al di sotto del piano degli atomi di carbonio.

La particolare struttura insatura è tipica
del **benzene** e degli **idrocarburi aromatici**.

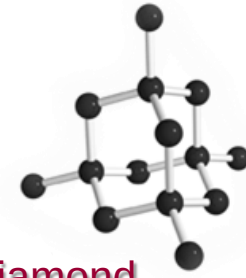


Materiali a base Carbonio sp^3 sp^2 e polimeri

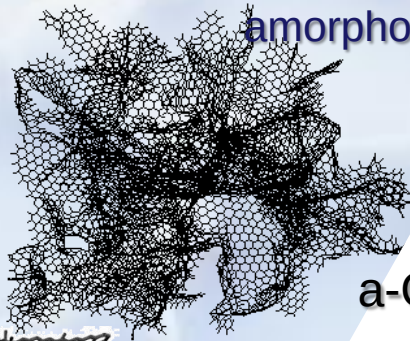


sp^3

Diamond

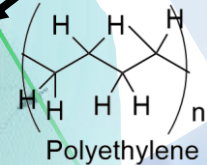


Tetrahedral
amorphous carbon
(Ta-C)



Ta-C:H

HC polymers



H

a-C

a-C:H

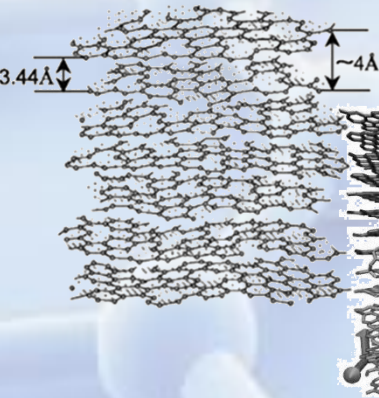
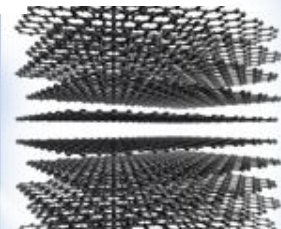
Turbostratic
graphite

sp^2

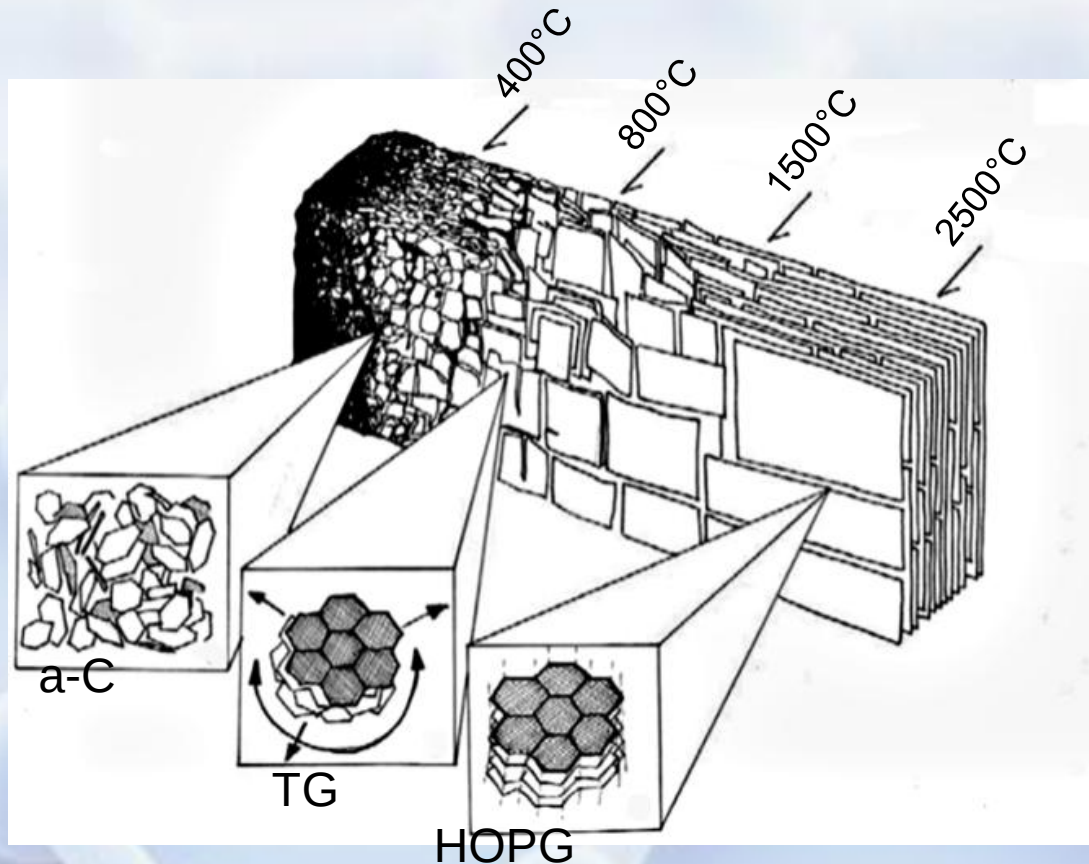
Glassy
carbon



Graphite



*... ..da Carbonio amorfo a grafite pirolitica
altamente orientata*

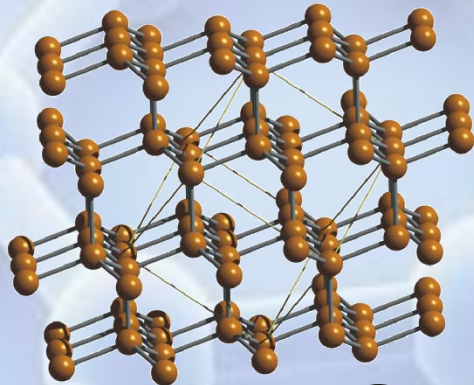


trasformazione per effetto della temperatura

Allotropi del Carbonio

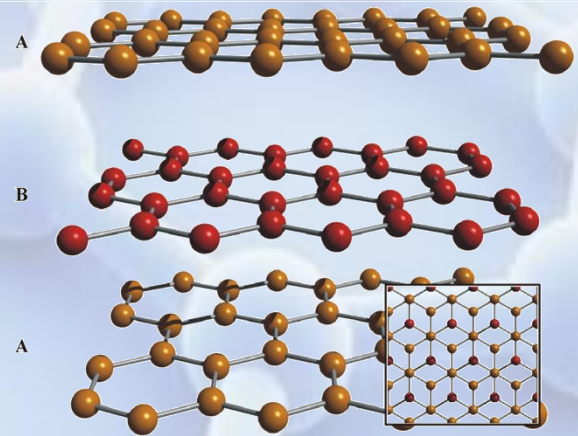
Composti con differente struttura chimica e differenti proprietà fisiche
due antiche forme allotropiche presenti in natura

Diamante



C-sp^3

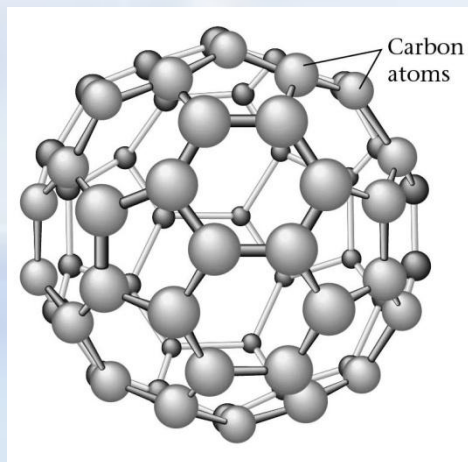
Grafite



C-sp^2

Allotropi del Carbonio

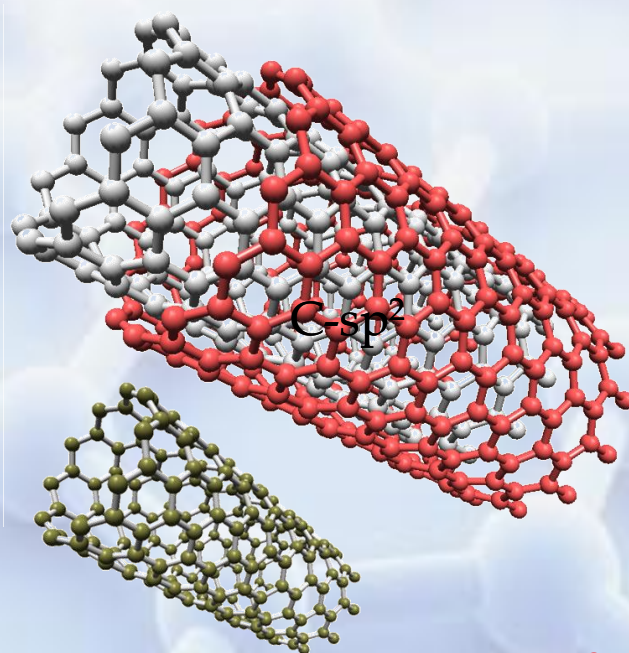
Composti con differente struttura chimica e differenti proprietà fisiche
recenti forme allotropiche scoperte negli ultimi 30 anni



Fullerene
 C_{60} & C_{70}
"Buckyballs"

$C-sp^2$

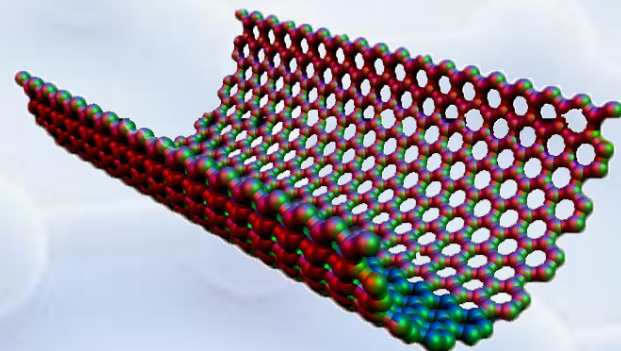
Kroto
Nature 318 (1985) 162



$C-sp^2$

Nanotubi di carbonio a parete
multipla (MWCNTs) e singola
(SWCNTs)

S. Iijima
Nature 354 (1991) 56

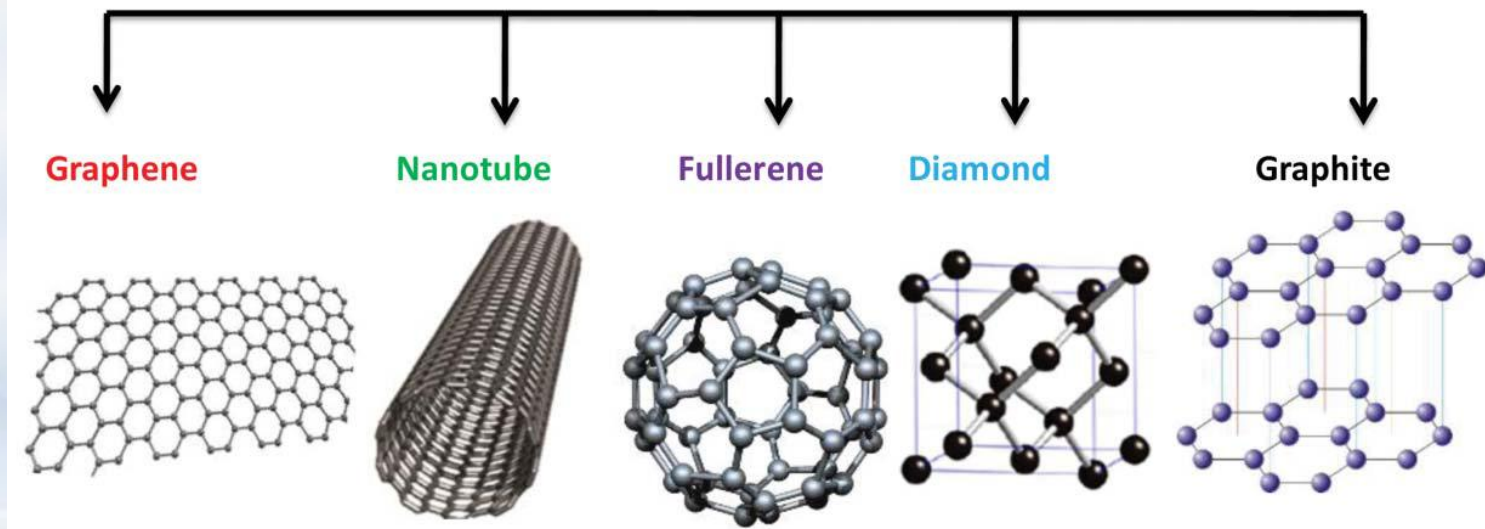


Grafene

$C-sp^2$

Novoselov,
Science 306 (2004) 666

Allotropes of Carbon

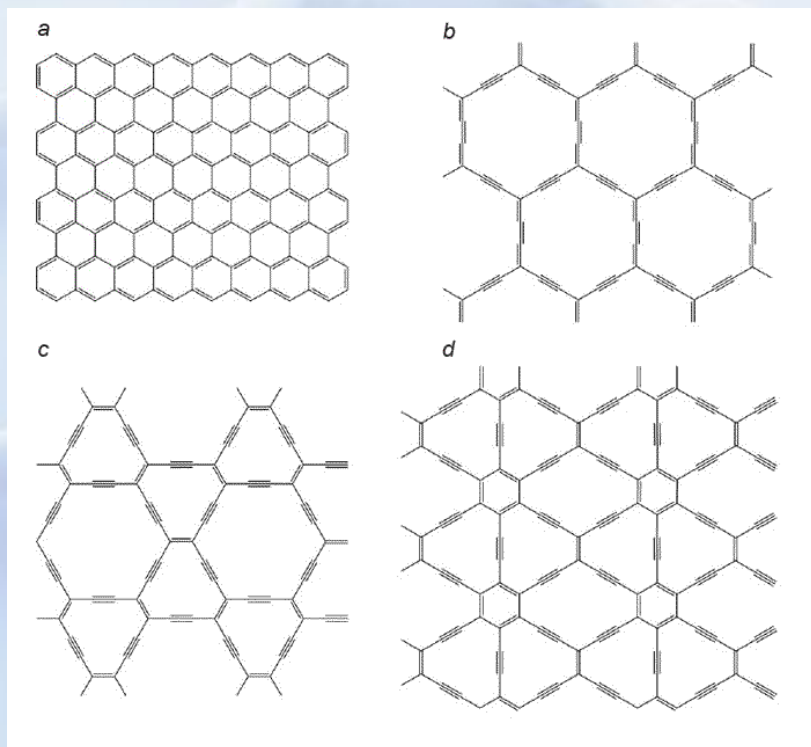


<i>Dimension</i>	0D	1D	2D	3D
<i>Allotropes</i>	Fullerene	CNTs	Graphite	Diamonds
<i>Hybridization</i>	sp ²	sp ²	sp ²	sp ³
<i>Density g/cm³</i>	1.72	1.2-2.0	2.6	3.5
<i>Bond length (Å)</i>	1.40 C=C	1.42 C=C	1.42 C=C	1.54 C-C
<i>Electronic properties</i>	semiconductor	semiconductor	semi metal	insulator

Il grafene non è l'unico allotropo 2D del carbonio

..diverse alternative contenenti atomi di carbonio sp^2 insieme ad atomi sp furono proposte già nel lontano 1987 (R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, J. Chem. Phys. 87, 1987, 6687).

*Famiglia di strutture definite con il termine **grafino***



Strutture di:

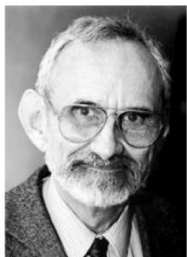
- a) grafene*
- b) a-grafino*
- c) b-grafino*
- d) g-grafino o 6,6,12-grafino*

Sono stati inseriti gruppi -CC- acetenici tra atomi di carbonio sp^2 triconnessi.

Gli studi mostrano per queste specie interessanti proprietà elettroniche e meccaniche.

Fullerene

The Nobel Prize in Chemistry 1996



Robert F. Curl Jr.



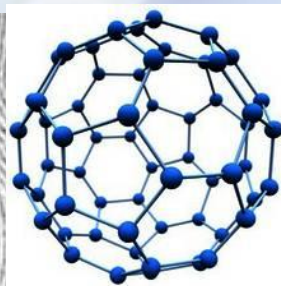
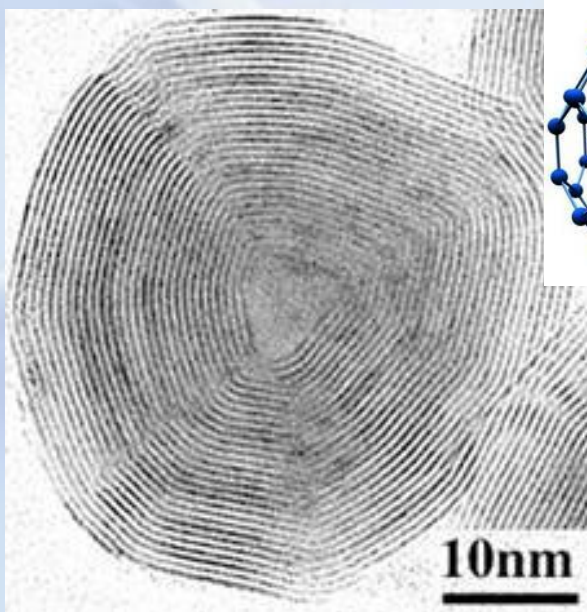
Sir Harold W. Kroto



Richard E. Smalley

The Nobel Prize in Chemistry 1996 was awarded jointly to Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto and Richard E. Smalley *"for their discovery of fullerenes"*.

Photos: Copyright © The Nobel Foundation



Grafene

The Nobel Prize in Physics 2010



Photo: U. Montan
Andre Geim

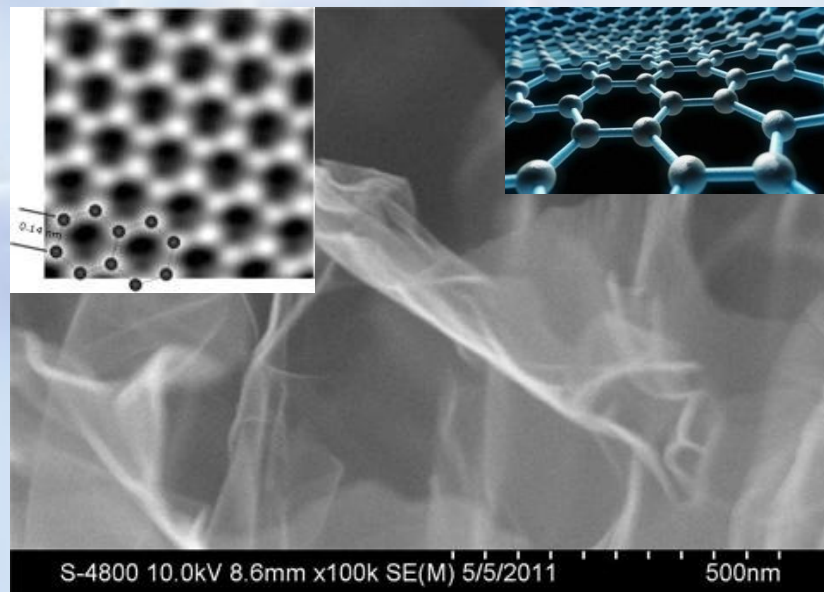


Photo: U. Montan
Konstantin Novoselov

The Nobel Prize in Physics 2010 was awarded jointly to Andre Geim and Konstantin Novoselov

"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"

Photos: Copyright © The Nobel Foundation



Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films

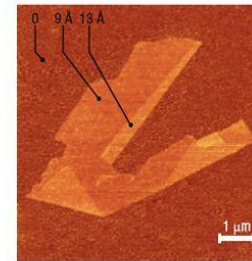
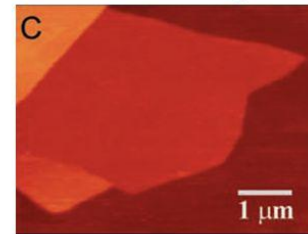
K. S. Novoselov,¹ A. K. Geim,¹ S. V. Morozov,
² D. Jiang,¹ Y. Zhang,¹ S. V. Dubonos,² I. V.
Grigorieva,¹ A. A. Firsov²

¹ Department of Physics, University of
Manchester, M13 9PL, Manchester, UK

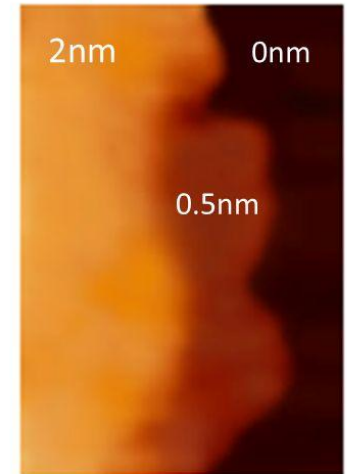
² Institute for Microelectronics Technology,
142432 Chernogolovka, Russia

....We describe monocrystalline graphitic films, which are a few atoms thick but are nonetheless stable under ambient conditions, metallic, and of remarkably high quality. The films are found to be a two-dimensional semimetal with a tiny overlap between valence and conductance bands, and they exhibit a strong ambipolar electric field effect such that electrons and holes in concentrations up to 10^{13} per square centimeter and with room-temperature mobilities of about 10,000 square centimeters per volt-second can be induced by applying gate voltage.....

Single layers, AFM-pictures



Geim and Novoselov, Science (2004)



Novoselov, Geim et al., Science 306 (2004) 666

The Nobel Prize in Physics
2010

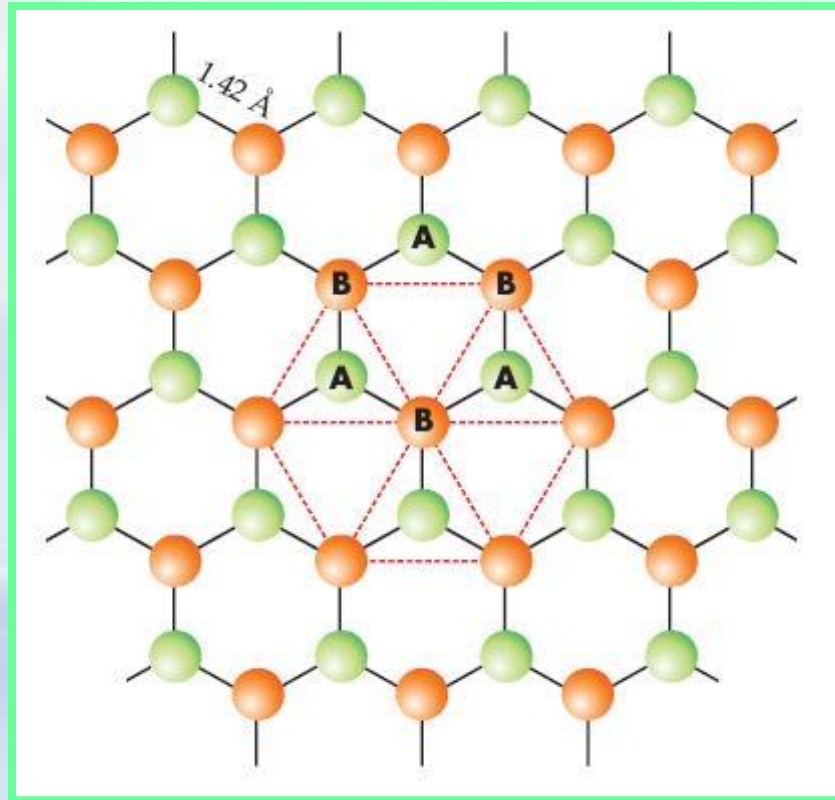


Novoselov,
Science 306 (2004)
666

Premio NOBEL
2010

Il Grafene

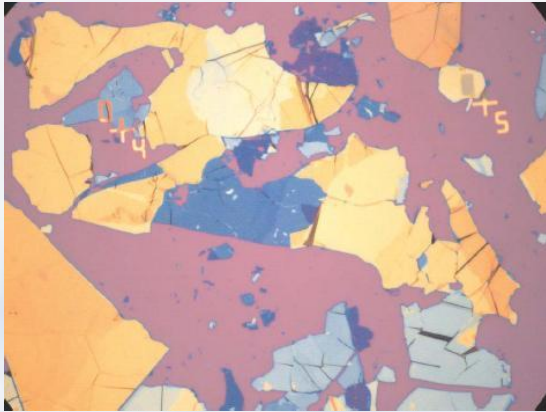
Scoperto nel 2004 da Andre Geim e Konstantin Novoselov



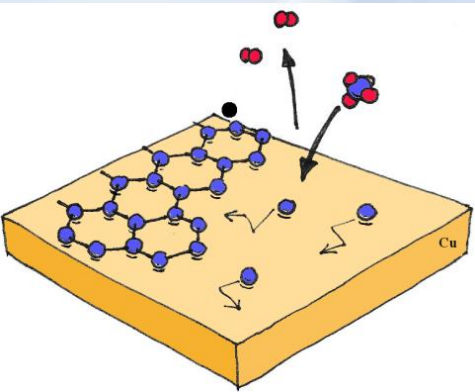
Ogni atomo C, ibridato sp^2 , forma forti legami covalenti con tre atomi di C vicini.

Il terzo orbitale p ortogonale al piano grafenico partecipa a formare orbitali di valenza e di conduzione.

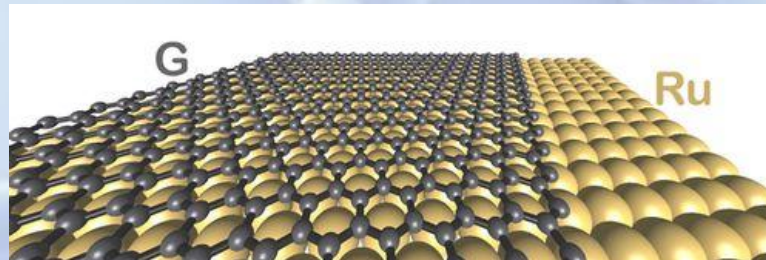
Il Grafene



Strati grafiteici da esfoliazione meccanica su supporto di SiO_2

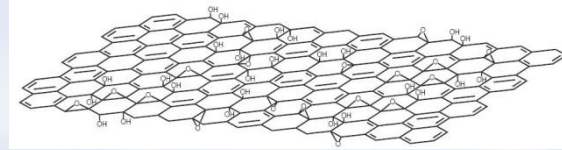


CVD su Cu



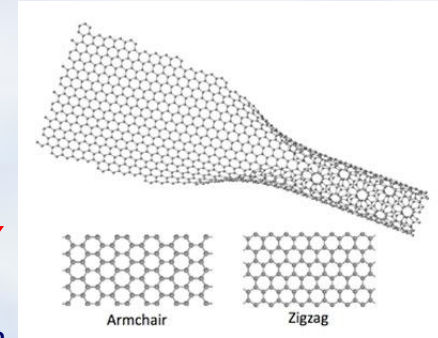
Crescita epitassiale del Grafene su Ru

Grafite ossidata

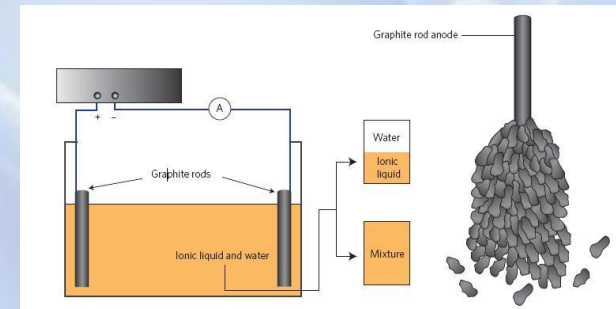


Preparazione:

- dalla grafite ossidata
- per apertura di nanotubi di carbonio in atmosfera ossidante di KMnO_4 a dare nanoribbon
- per esfoliazione elettrochimica della grafite
- per esfoliazione meccanica della grafite
- da CVD e crescita epitassiale



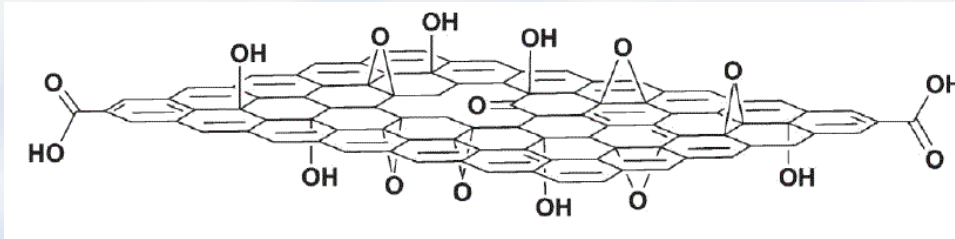
Apertura CNT



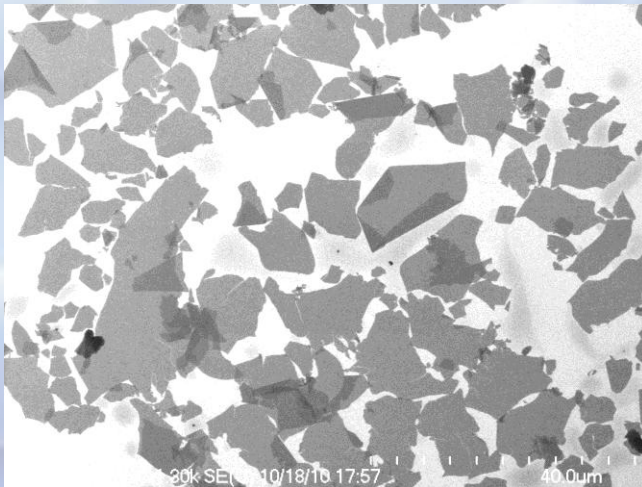
Esfoliazione elettrochimica della grafite

Grafene dalla grafite ossidata

Ossido di Grafene

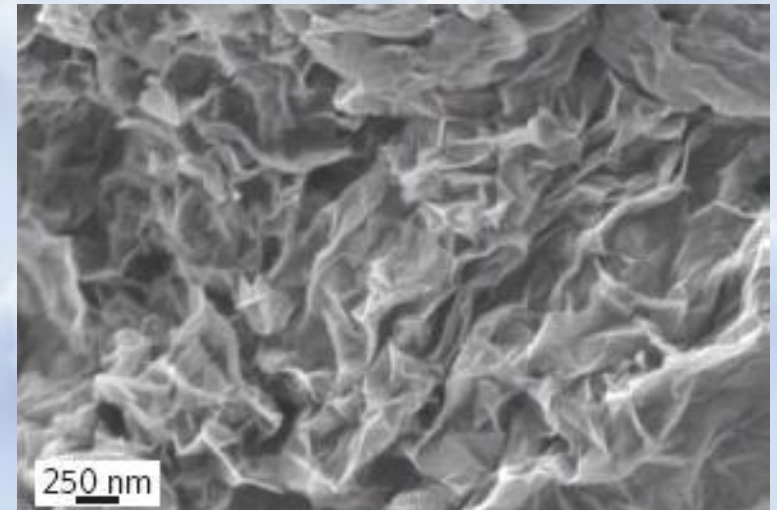


con gruppi idrossido, epossido, carbonile e carbossile, prodotto per ossidazione della grafite con metodi Brodie (1859), Staudenmeier (1898) e Hummer (1958)



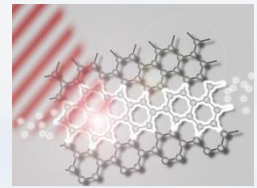
Grafene

prodotto per riduzione con idrazina oppure shock termico di ossido di grafene, disperso in acqua o in solventi polari sia protici che aprotici.



**Immagine SEM di
agglomerati di fogli grafenici**

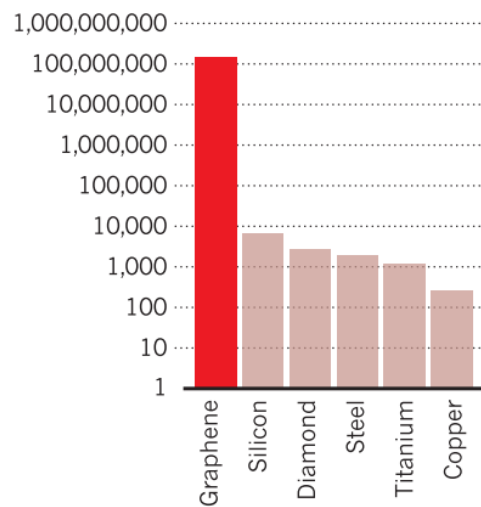
Proprietà del Grafene



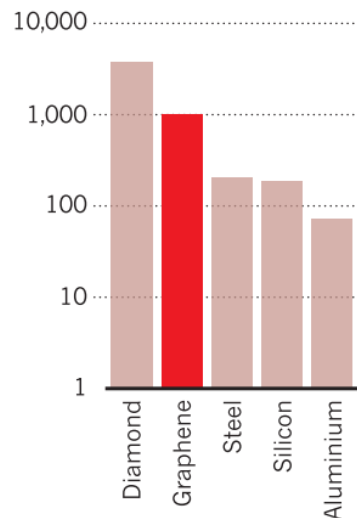
- **Conducibilità Elettrica** → superiore a qualunque altra sostanza - portatori come fermioni senza massa - più basso valore di resistività ($\sim 1,0 \cdot 10^{-8} \Omega m$), elevata densità di corrente che vi può fluire ($> 10^8 \text{ A/cm}^2$)
- **Conducibilità Termica** → efficiente trasferimento di calore attraverso vibrazioni reticolari che coinvolgono forti legami C-C (sp^2) - alto valore di conducibilità termica ($600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
- **Proprietà Meccaniche** → alto sforzo tensile, elevato modulo elastico e tenacia, rigidità simile alla grafite - resistente e rigido (100 volte più dell'acciaio)
- **Proprietà Ottiche** → assorbimento della luce aumenta col numero di strati
- **Elevata trasparenza** → non solo alla luce visibile, ma anche all'infrarosso e all'ultravioletto (la trasmissione ottica è circa il 98 % della luce incidente), quindi adatto per la produzione di touch screen stampabili su fogli di plastica invece che di vetro, pannelli solari e celle solari sostituendo quindi i più fragili e costosi ossidi di Indio-Stagno
- **Proprietà sensoristiche** → sensori basati sul grafene in grado di analizzare la presenza di gas nocivi (NO_2 , NH_3 , CO) e di vapore acqueo H_2O

Proprietà del Grafene

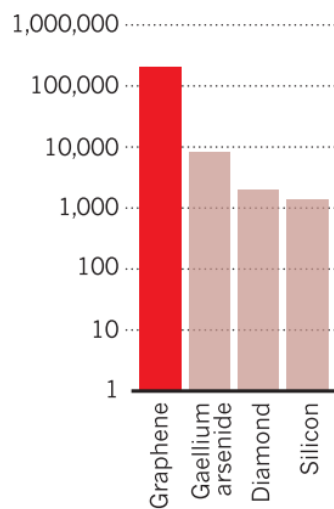
Tensile strength (MPa)



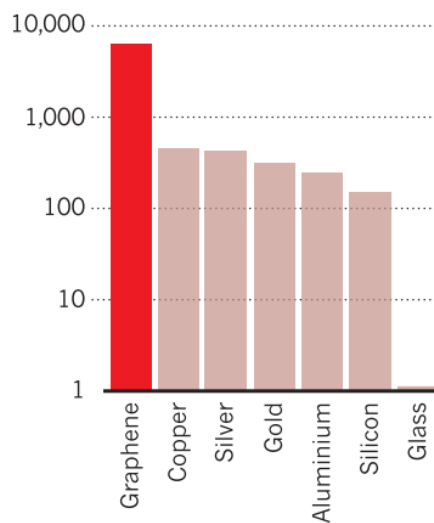
Stiffness (Young's modulus, GPa)



Electron mobility ($\text{cm V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

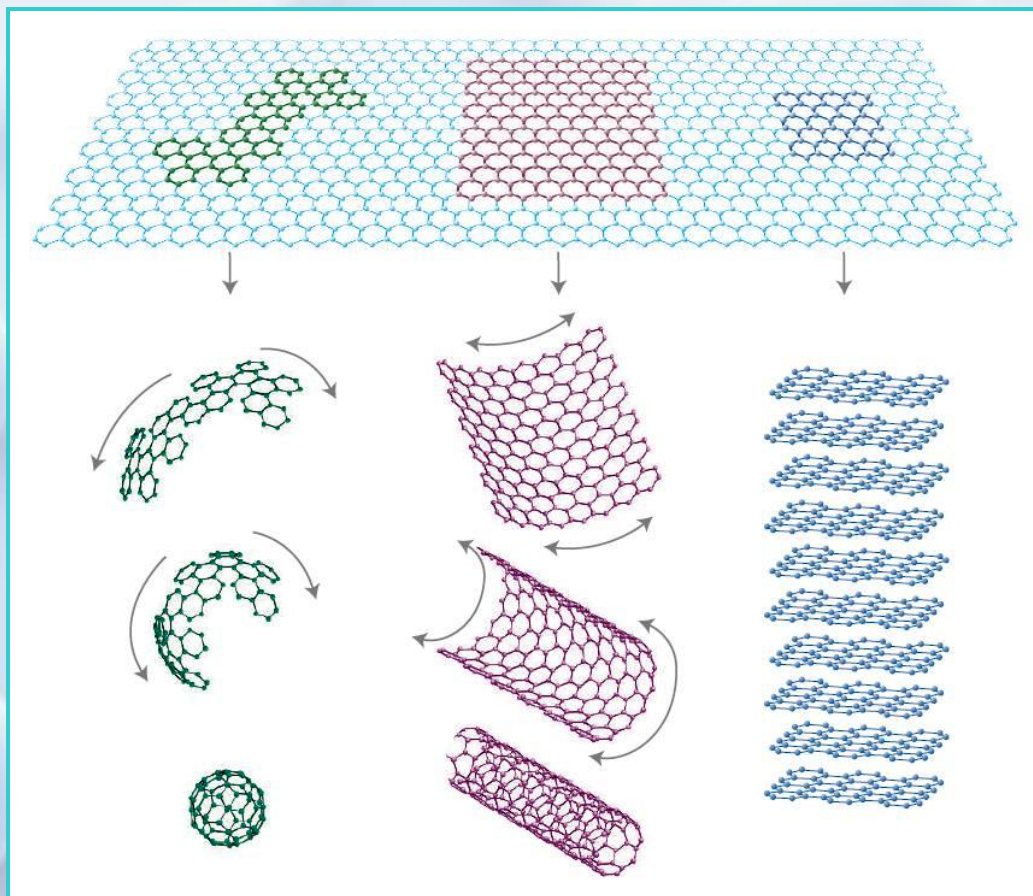


Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)

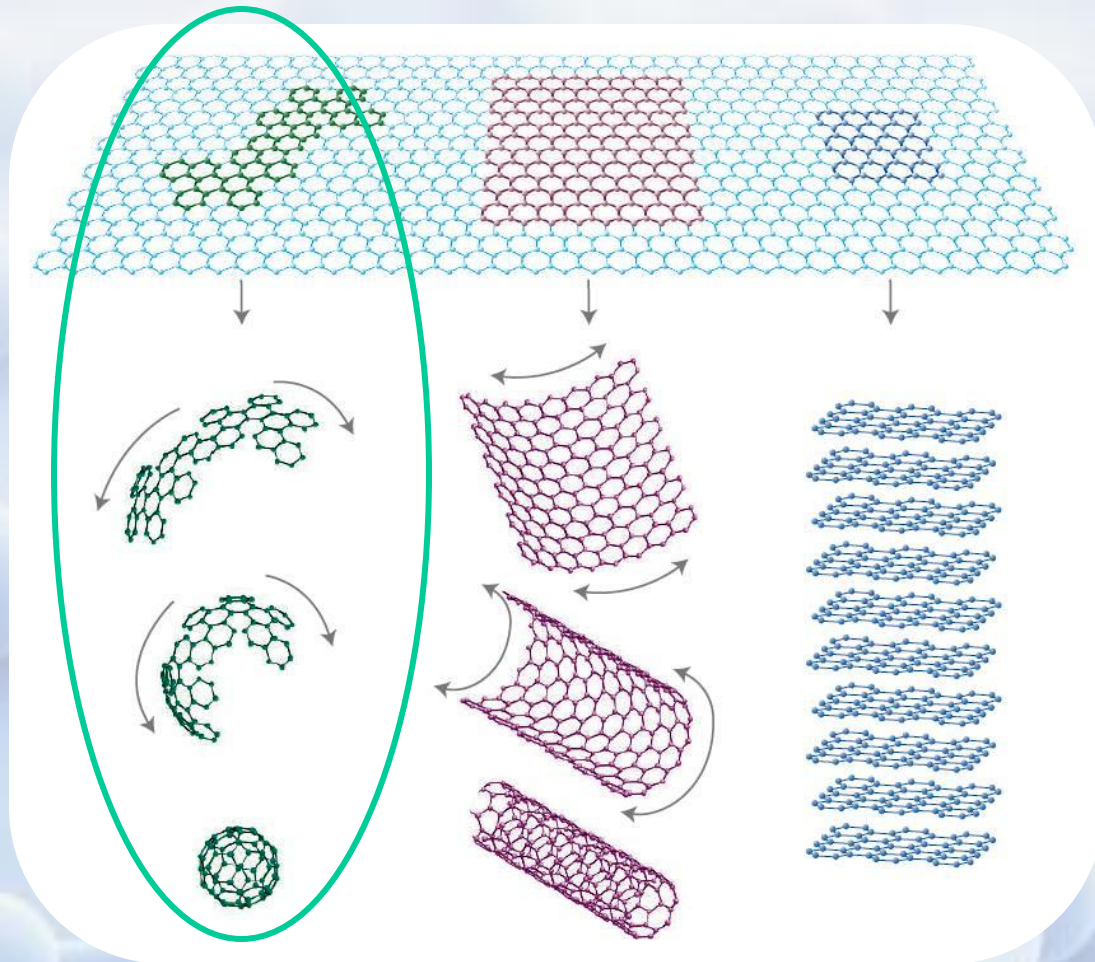


Grafene

Avvolto → *Fullereni*
Arrotolato → *Nanotubi*
Impilato → *Grafite*



.....dal grafene al fullerene



C₆₀: Buckminsterfullerene

H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley*

Rice Quantum Institute and Departments of Chemistry and Electrical Engineering, Rice University, Houston, Texas 77251, USA

**Permanent address: School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, UK.*

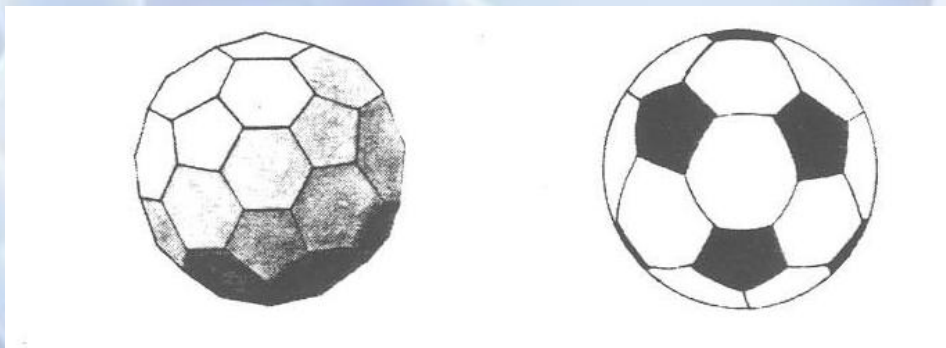
.....During experiments aimed at understanding the mechanisms by which long-chain carbon molecules are formed in interstellar space and circumstellar shells, graphite has been vaporized by laser irradiation, producing a remarkably stable cluster consisting of 60 carbon atoms. Concerning the question of what kind of 60-carbon atom structure might give rise to a superstable species, we suggest a truncated icosahedron, a polygon with 60 vertices and 32 faces, 12 of which are pentagonal and 20 hexagonal. This object is commonly encountered as the football shown in Fig. 1. The C₆₀ molecule which results when a carbon atom is placed at each vertex of this structure has all valences satisfied by two single bonds and one double bond, has many resonance structures, and appears to be aromatic.....

H.Kroto

Nature 318 (1985)

162

Premio NOBEL 1996



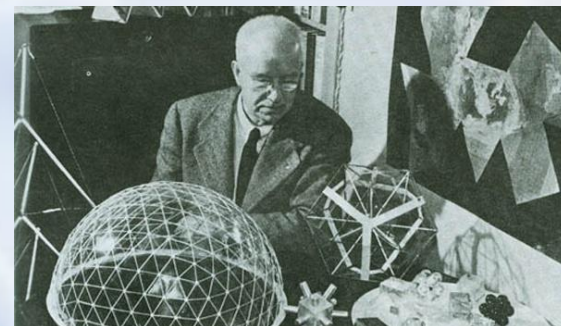
C_{60} : Buckminsterfullerene

Gli atomi di carbonio si dispongono ai vertici di un icosaedro troncato. Si tratta di uno dei 13 solidi archimedei, le cui facce sono esagoni e pentagoni.

Tale poliedro rappresenta perfettamente la forma dei moderni palloni da calcio, per cui alla molecola fu dato inizialmente il nome di soccerene, da soccer (calcio, in inglese americano).

Il nome attuale è stato dato in onore di Richard Buckminster Fuller (1895-1983), architetto celebre per aver diffuso la cupola geodetica con la forma dello stesso poliedro.

Da qui anche il nome scherzoso "buckyball", che identifica tutti i fullereni di forma approssimativamente sferica o ellissoidale (in contrapposizione con "buckytube", che indica i fullereni di tipo tubolare, cioè i nanotubi di carbonio).

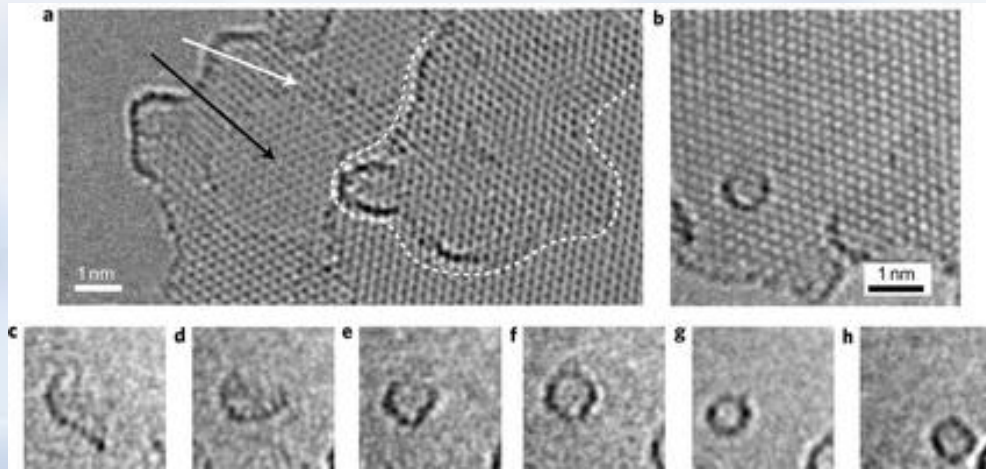


Biosfera di Montreal

Direct transformation of graphene to fullerene

[Andrey Chuvilin](#), [Ute Kaiser](#), [Elena Bichoutskaia](#), [Nicholas A. Besley](#) & [Andrei N. Khlobystov](#)

Nature Chemistry 2, 450–453 (2010)

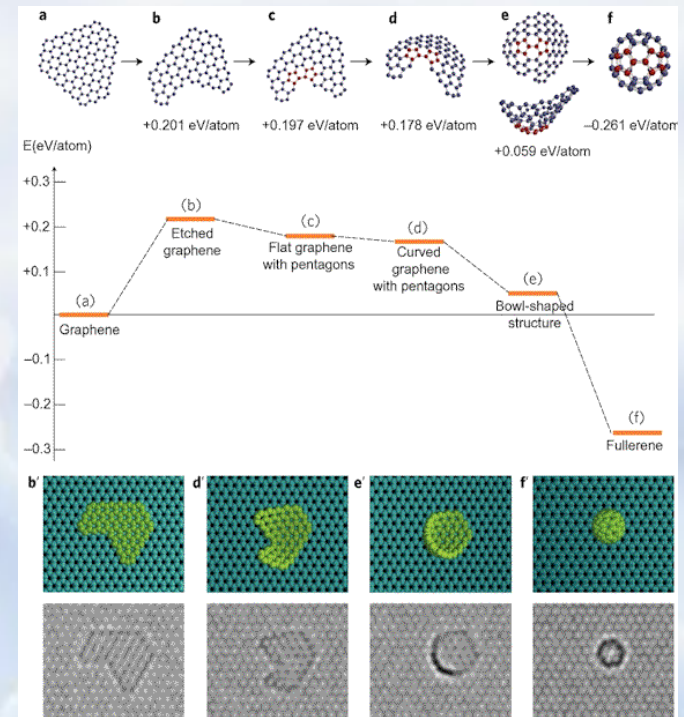


(Aberration Corrected-Transmission Electron Microscopy-AC-TEM)

La freccia nera indica un **doppio strato di graphene**, che serve da substrato.

La freccia bianca indica un **monostrato di graphene** adsorbito sul substrato.

La linea bianca tratteggiata delimita una zona più estesa.



'Modelling' di una sequenza di stadi critici nella formazione di fullerene da piccoli fiocchi di graphene

perdita di atomi di carbonio ai bordi (a-b);

formazione di pentagoni (b-c);

curvatura del fiocco (c-d);

formazione di nuovi legami e chiusura dei bordi del fiocco (d-e);

vista dall'alto e laterale della struttura chiusa intermedia (e);

struttura risultante del fullerene C60 (f).

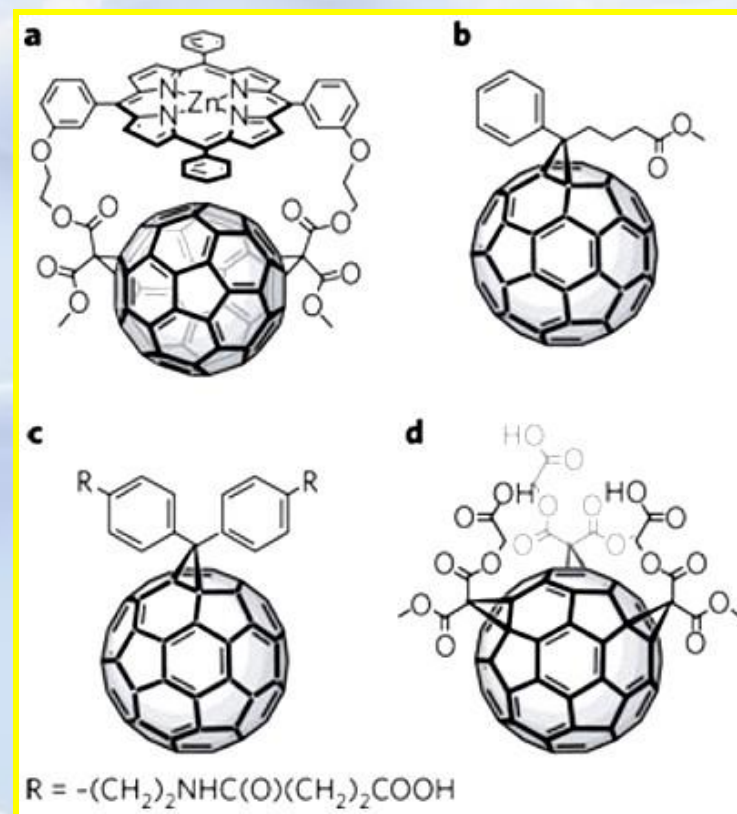
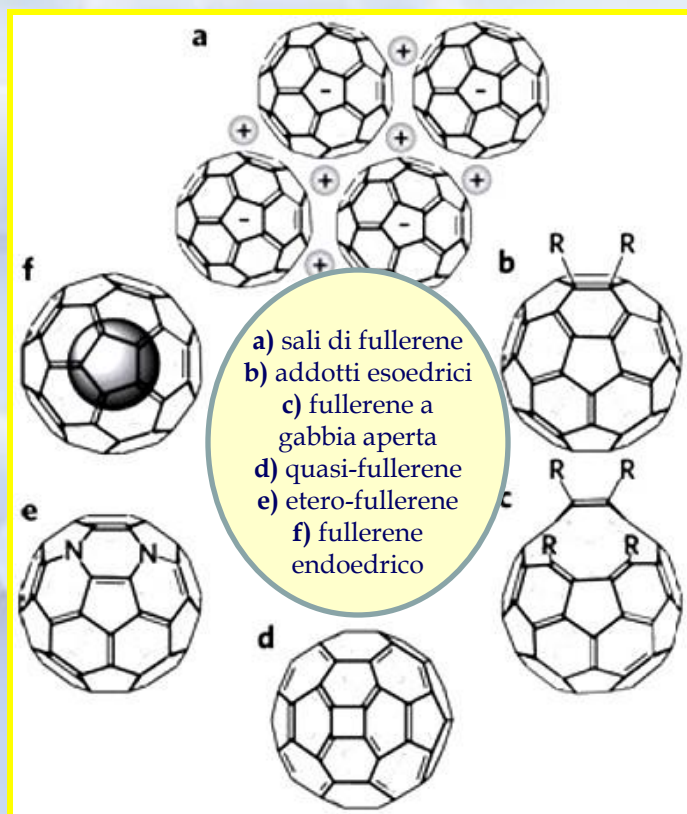
Le reazioni chimiche del fullerene

I **fullereni** si comportano chimicamente **come alcheni** piuttosto che come molecole aromatiche.

Le principali reazioni del C₆₀ sono ossidoriduzioni, addizioni e cicloaddizioni, in modo da formare derivati esoedrici, sali o eterofullereni, composti a gabbia aperta e derivati endoedrici.

Queste reazioni “funzionalizzano” le molecole C₆₀, ovvero introducono nuovi gruppi chimici che ne modificano le specifiche proprietà chimico-fisiche.

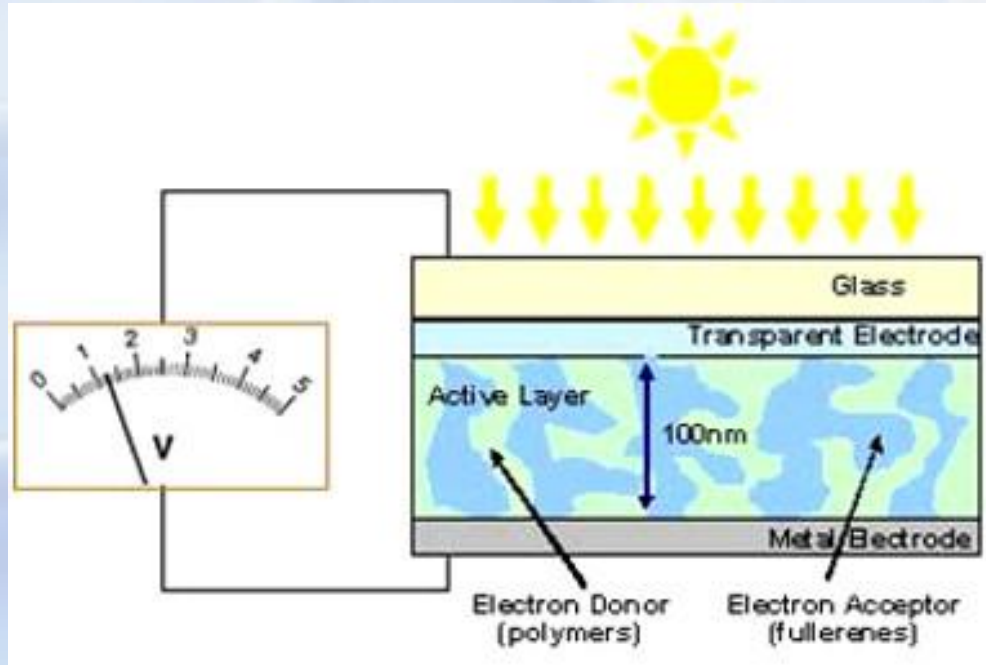
La funzionalizzazione chimica facilita la formazione di legami del fullerene con altri composti.



*.....alcune possibili applicazioni di C60
nei settori: fotovoltaico, farmacologico*

*Fotovoltaico - celle solari organiche (efficienza di
conversione intorno al'9%)*

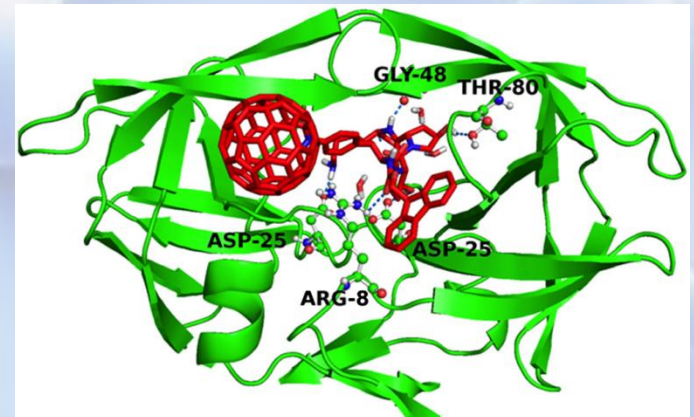
*Il fullerene, funzionalizzato per aumentarne la solubilità e
modificarne le proprietà elettroniche, agisce come **semiconduttore
di tipo n** (accettore di elettroni) **in congiunzione con un
polimero di tipo p** (donatore di elettroni).*



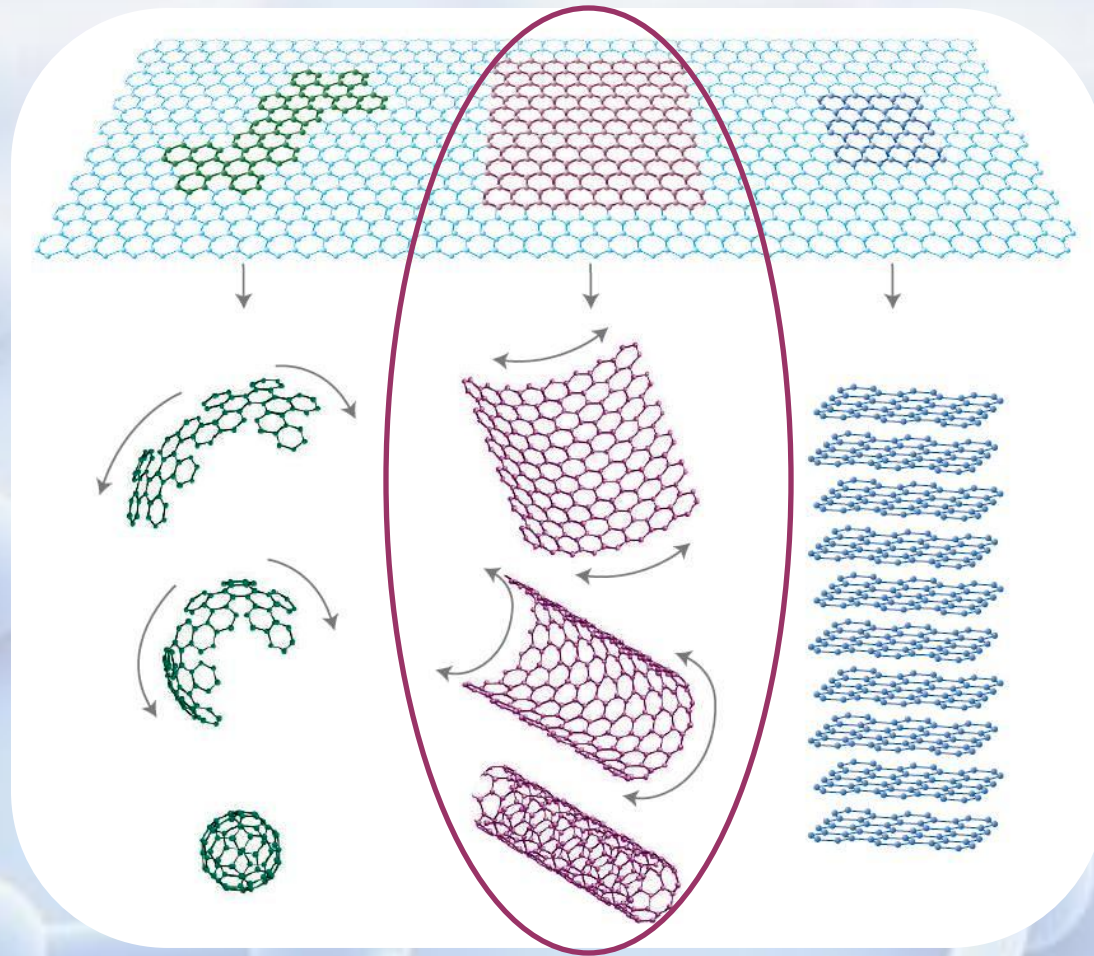
*Farmacologico - attività
antivirale, antiossidante e
come trasportatori di principi
attivi*

*Attività antivirale nel trattamento
dell'infezione HIV dei derivati del fullerene,
che formando complessi con l'enzima
proteasi HIV, ne inibiscono l'azione.*

*La proteasi HIV è un enzima fondamentale
per la sopravvivenza del virus responsabile
dell'AIDS, poiché è in grado di scindere
grandi molecole proteiche in frammenti più
piccoli e attivi.*



....dal grafene ai nanotubi di C



Helical microtubules of graphitic carbon

Sumio Iijima

NEC Corporation, Fundamental Research
Laboratories, 34 Miyukigaoka, Tsukuba,
Ibaraki 305, Japan

The synthesis of molecular carbon structures in the form of C_{60} and other fullerenes¹ has stimulated intense interest in the structures accessible to graphitic carbon sheets. Here I report the preparation of a new type of finite carbon structure consisting of needle-like tubes. Produced using an arc-discharge evaporation method similar to that used for fullerene synthesis, the needles grow at the negative end of the electrode used for the arc discharge. Electron microscopy reveals that each needle comprises coaxial tubes of graphitic sheets, ranging in number from 2 up to about 50. On each tube the carbon-atom hexagons are arranged in a helical fashion about the needle axis. The helical pitch varies from needle to needle and from tube to tube within a single needle. It appears that this helical structure may aid the growth process. The formation of these needles, ranging from a few to a few tens of nanometres in diameter, suggests that engineering of carbon structures should be possible on scales considerably greater than those relevant to the fullerenes.

Découverts en 1991 par
Sumio Iijima
(NEC - Tsukuba - Japon)



S. Iijima
Nature 354 (1991) 56
Medaglia Benjamin Franklin 2002
Premio Balzan 2007

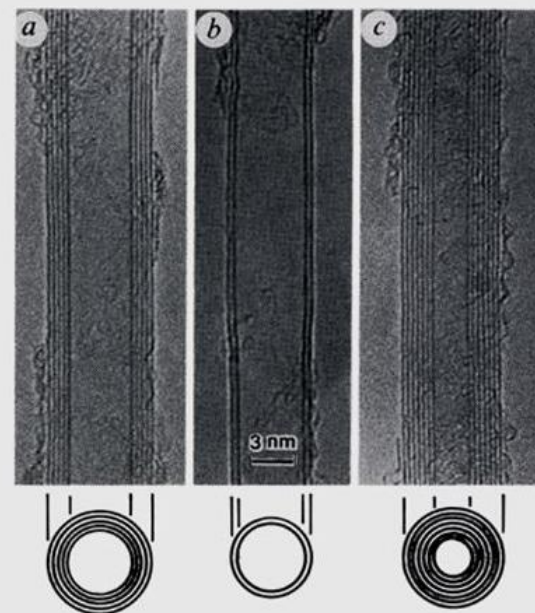
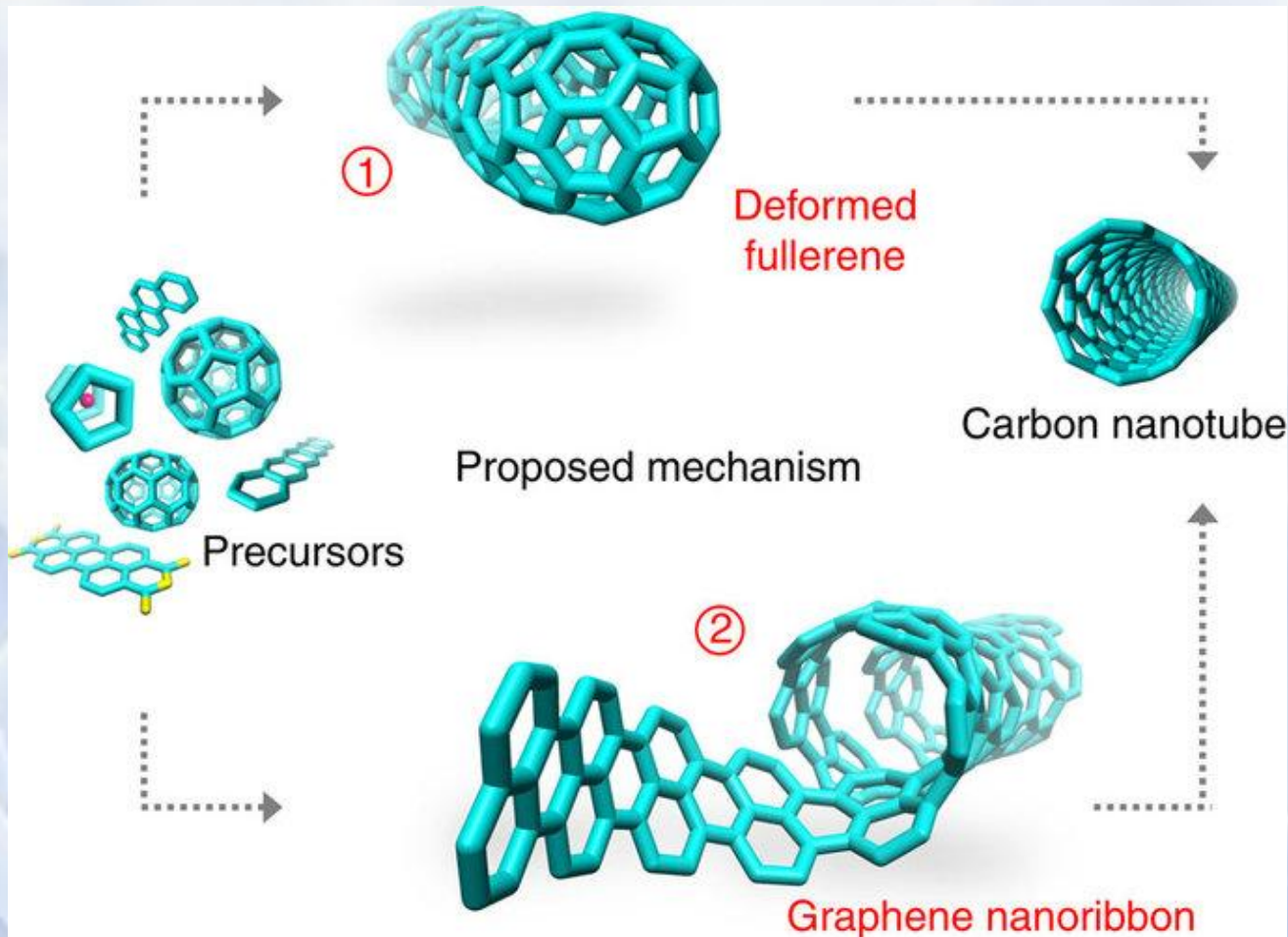


FIG. 1 Electron micrographs of microtubules of graphitic carbon. Parallel dark lines correspond to the (002) lattice images of graphite. A cross-section of each tubule is illustrated. a, Tube consisting of five graphitic sheets, diameter 6.7 nm. b, Two-sheet tube, diameter 5.5 nm. c, Seven-sheet tube, diameter 6.5 nm, which has the smallest hollow diameter (2.2 nm).

...anche se la scoperta dei nanotubi di carbonio nel 1991 è spesso attribuita al giapponese Sumio Iijima, ricercatore della NEC Corporation, nota industria elettronica nipponica, in realtà la storia della scoperta dei nanotubi è molto più articolata ed è cominciata ben più addietro.

I primi lavori su fibre grafite cave risalgono infatti già al 1952 a opera di ricercatori russi, ma il fatto di aver pubblicato i risultati della loro ricerca in russo ne ostacolò la diffusione in ambito occidentale.

Formazione di Nanotubi di Carbonio da deformazione di fullerene o torsione di nastri grafenici

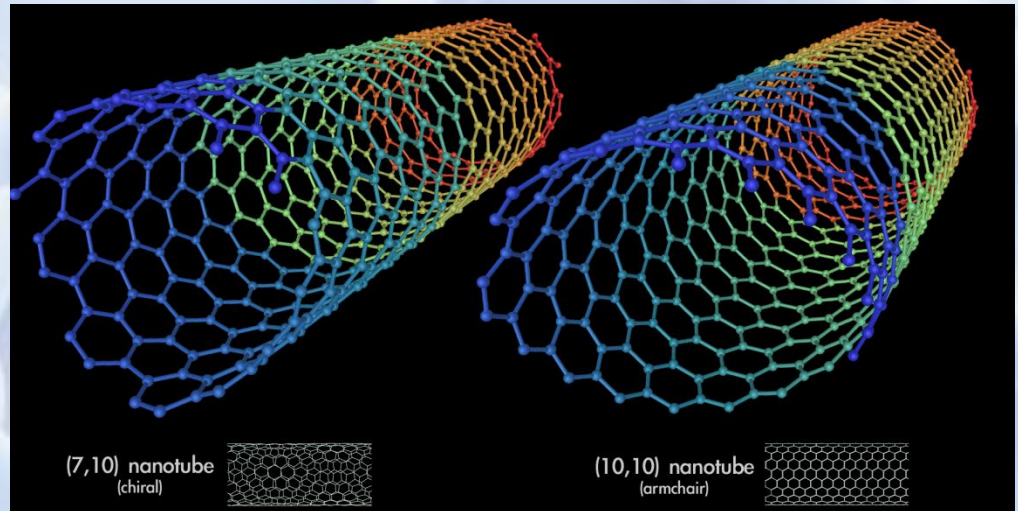
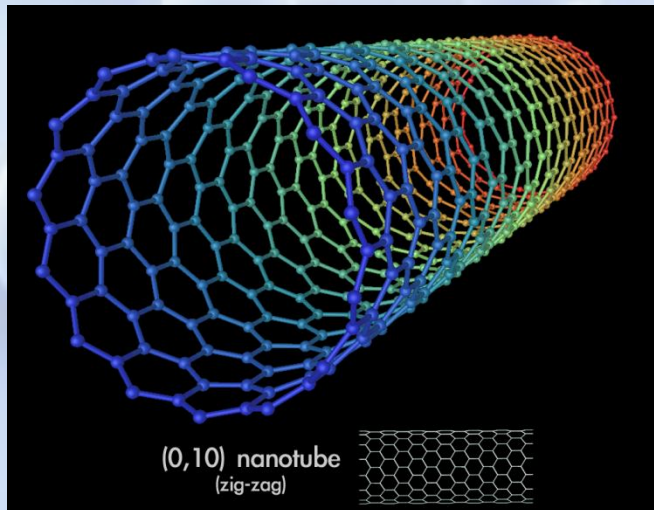
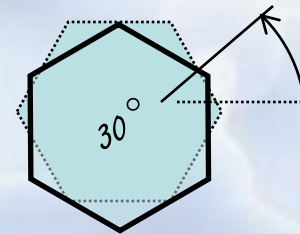
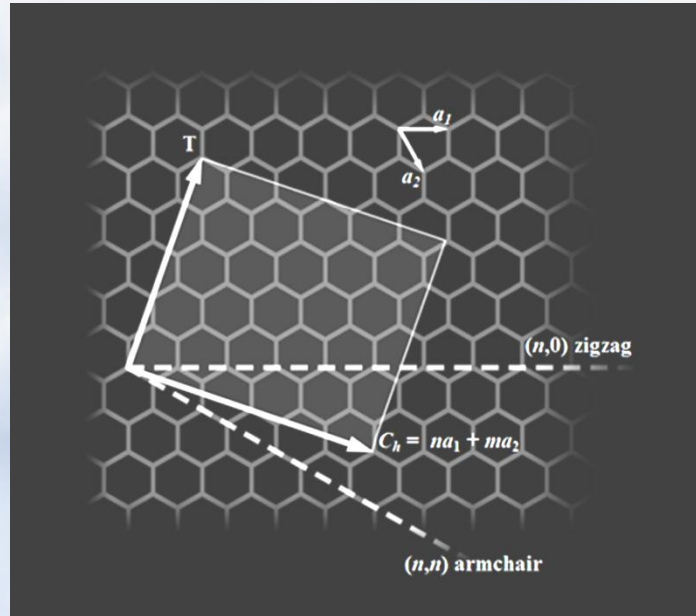
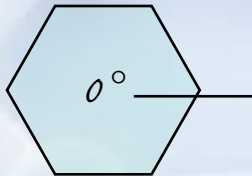


Growth of carbon nanotubes via twisted graphene nanoribbons

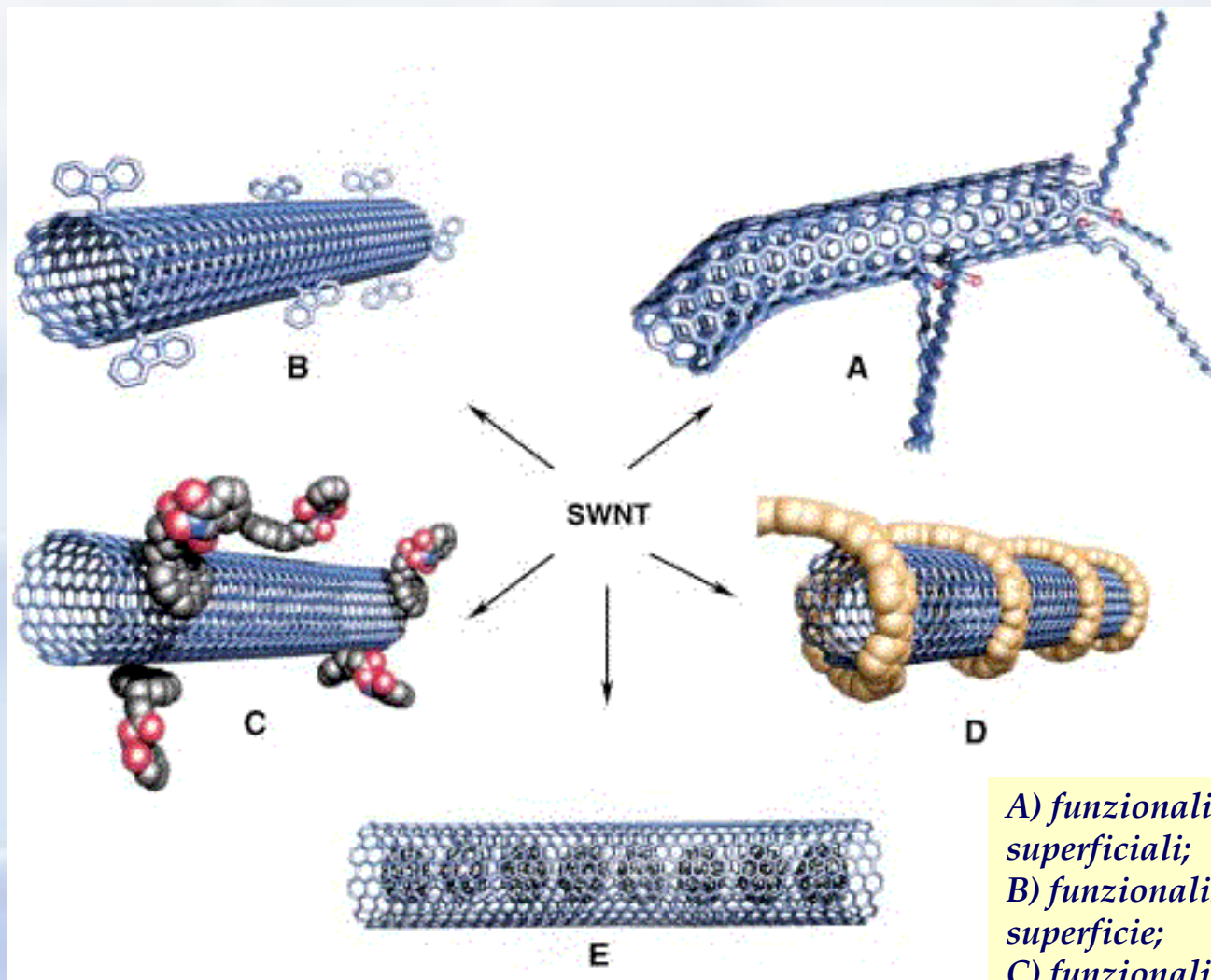
[Hong En Lim](#), [Yasumitsu Miyata](#), [Ryo Kitaura](#), [Yoshifumi Nishimura](#), [Yoshio Nishimoto](#), [Stephan Irle](#), [Jamie H. Warner](#), [Hiromichi Kataura](#) & [Hisanori Shinohara](#)

Nature Communications **4**, 2548 doi: 10.1038/ncomms 3548 (2013).

Nanotubi di Carbonio



Funzionalizzazione dei SWNT

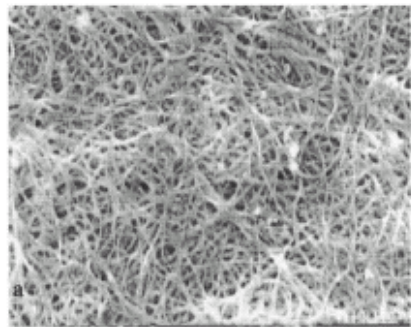
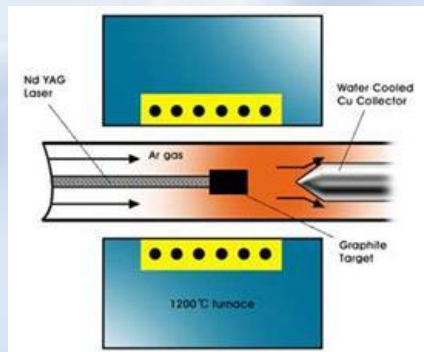


- A) funzionalizzazione per effetto di difetti superficiali;
- B) funzionalizzazione covalente della superficie;
- C) funzionalizzazione esoedrica non-covalente con tensioattivi;
- D) funzionalizzazione esoedrica non-covalente con polimeri;
- E) funzionalizzazione endoedrica.

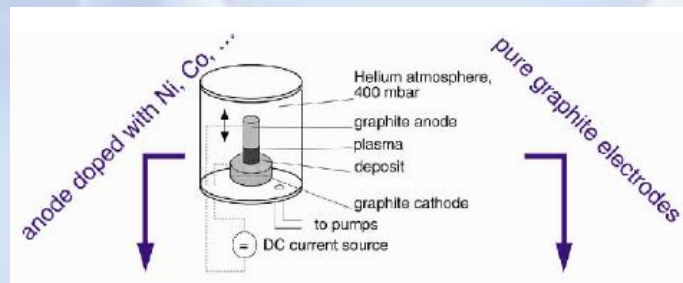
Nanotubi di Carbonio

Method of Production	Tube Type	
Laser Ablation	MWNTs	High purity / Low quantity
Arc Discharge	SWNTs	
Chemical Vapour Deposition	Both	Good purity / Large quantities

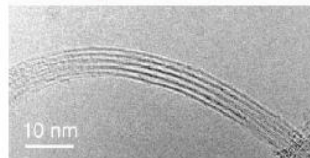
Laser ablation



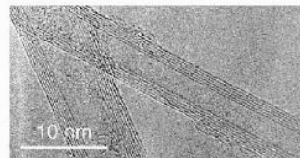
Arc discharge



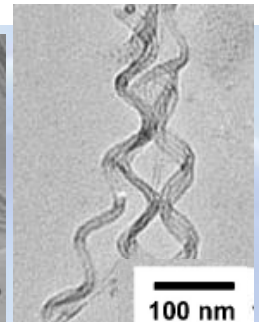
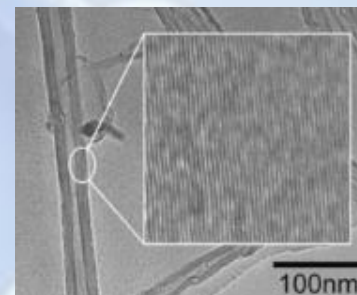
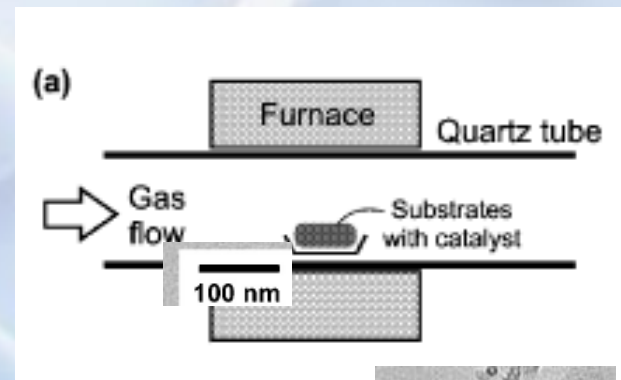
Single wall nanotubes



Multiwall nanotubes

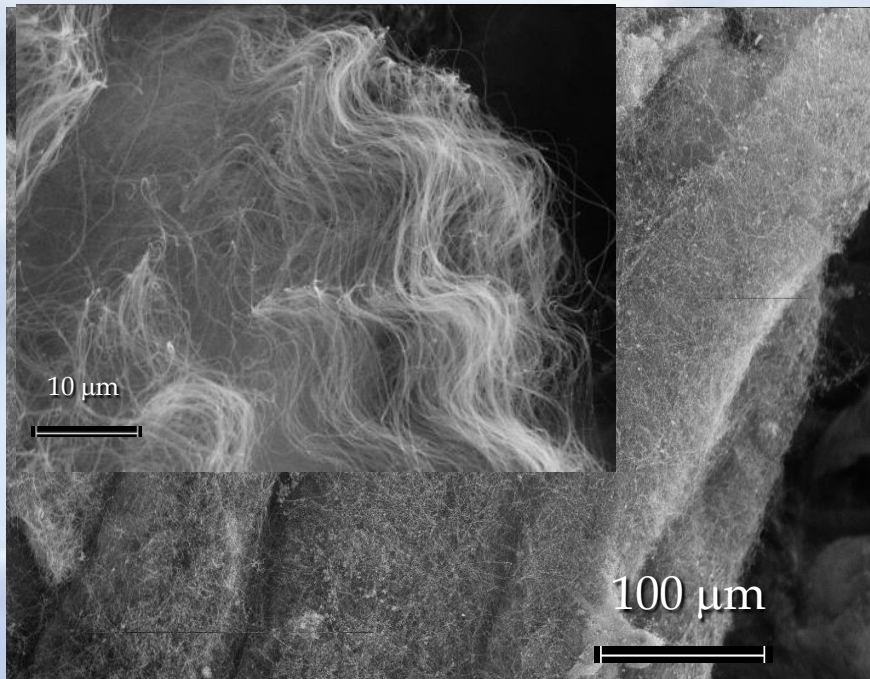


CVD



Nanotubi di Carbonio

Curly/coiled CNTs grown on Si wafer by CVD

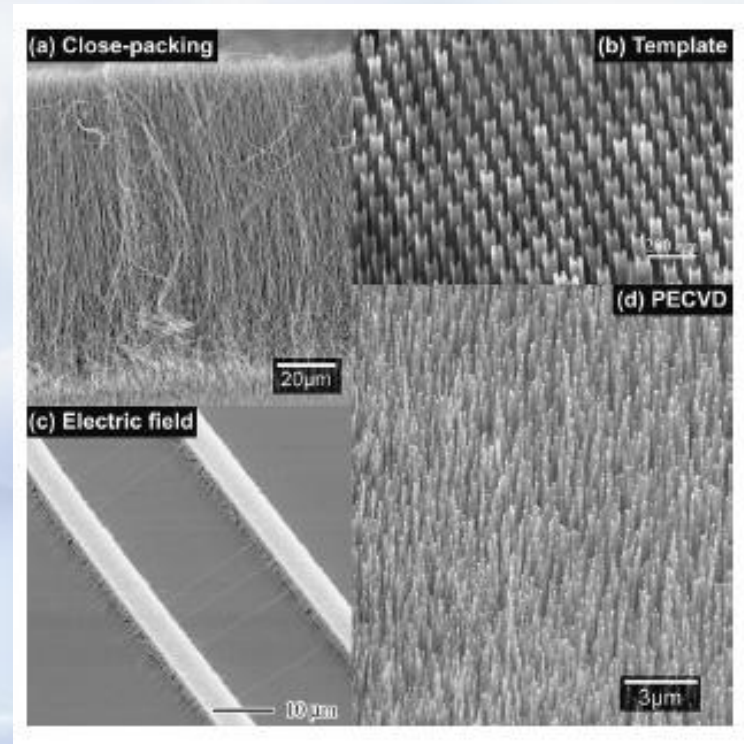


Chemical vapour deposition (CVD)

Gas flow: C_2H_4/N_2 , 1h @ 850°C

Catalyst precursor: $FeCp_2$

Aligned/oriented CNTs



a) by employing a ferrocene-toluene solution, injected into a heated furnace (750°C)

b) grown in vertical pores of an alumina template, produced by electrochemical processing (anodization) of aluminum

c) horizontally aligned SWCNTs are obtained by applied electric fields

d) vertically aligned CNTs grown by PECVD

Nanotubi di Carbonio: proprietà

Conducibilità Elettrica → il trasporto elettronico nei SWNT e nei MWNT metallici ha luogo nel senso della lunghezza del tubo, per cui sono in grado di trasportare correnti elevate senza surriscaldarsi (fenomeno chiamato conduzione balistica).

SWNT possono assumere comportamento metallico o semiconduttore a seconda del modo in cui il foglio di grafite è arrotolato a formare il cilindro del nanotubo. MWNT perfetti hanno proprietà elettroniche simili a quelle dei SWNT perfetti, perché l'accoppiamento fra i cilindri nei MWNT è debole.

Conducibilità Termica → le proprietà termiche sono rappresentate dal calore specifico e dalla conduttività termica, entrambe determinate attraverso fononi, che si propagano facilmente lungo il tubo; per questo i nanotubi sono dei buoni conduttori termici e dei buoni isolanti trasversalmente all'asse del tubo.

Proprietà Meccaniche → resistenza alla rottura per trazione, ma anche flessibilità. E' stato calcolato che il **modulo di Young** (Y) teorico è pari a 4 TPa, resistenza a trazione (**tensile strenght**) circa 220 GPa (100 volte più grande di quella dell'acciaio, ma a fronte di un peso 6 volte minore). La forza e la rigidità dei nanotubi a base di carbonio sono il risultato dell'ibridazione sp^2 del legame carbonio-carbonio.

Nanotubi di Carbonio: proprietà

		SWCNTs	MWCNTs
Proprietà termiche	Conducibilità termica	1750-5800 W mK	>3000 W mK
Proprietà meccaniche	Modulo di Young	~1 Tpa	~1.2 TPa
	Resistenza a trazione	~60 GPa	~150 GPa
Proprietà elettriche	Resistività	$10^{-6} \Omega \text{ m}$	$10^{-6} \Omega \text{ m}$
	Densità di corrente	$\leq 10^7 - 10^9 \text{ A cm}^{-2}$	
Proprietà elettroniche	Energy gap	0 eV, cond. 0.4-0.7eV semicond.	0 eV, cond.
Densità		1.33-1.40 gram/cm ³ (Al: 2.7 gram/cm ³)	2.6 gram/cm ³
Proprietà dinamiche			Moto dei diversi tubi l'uno rispetto all'altro senza attrito.
Stabilità in aria		700-750°C	700-750°C
Reattività		Elevata resistenza chimica, idrofobicità ed elevato 'aspect ratio'	Elevata resistenza chimica, idrofobicità ed elevato 'aspect ratio'

SWCNTs: metallic or semiconductor

(depending on the diameter and chiral vector)

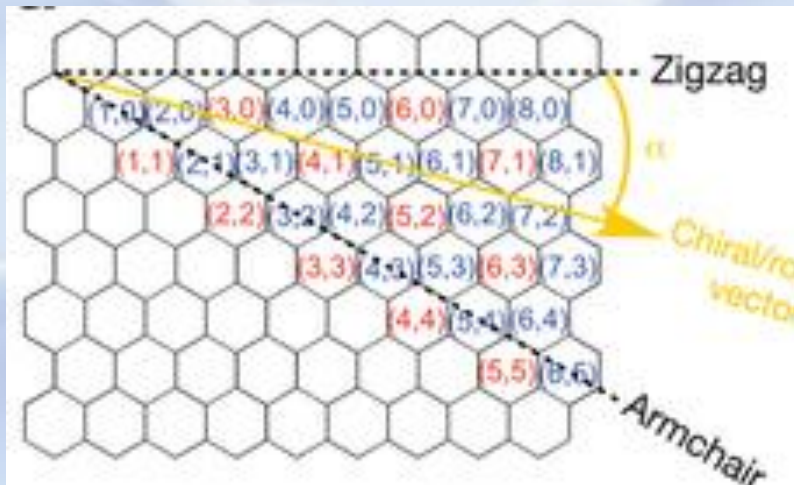
$n = m$

metallic (all armchair)

$n - m$ is a multiple of 3

semiconducting with a very small band gap, otherwise the nanotube is a moderate semiconductor.

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$$



MWCNTs: ever are metallic!

multiple rolled layers of graphene

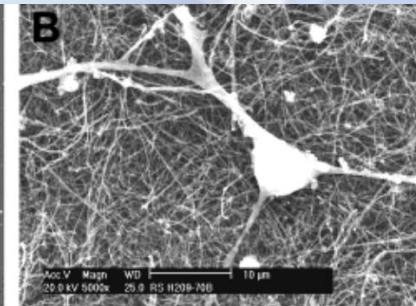
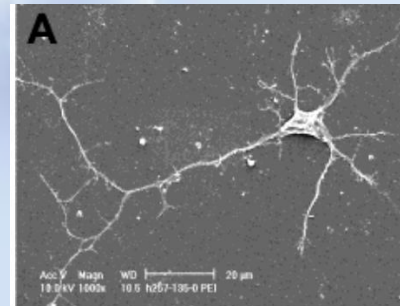
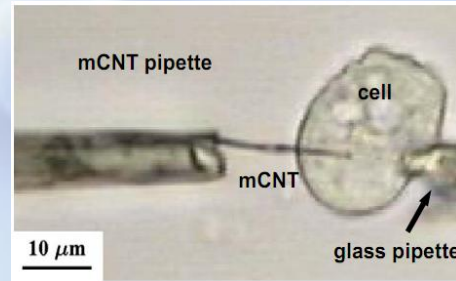
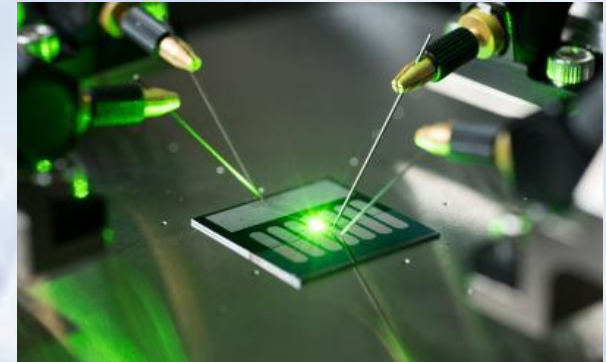
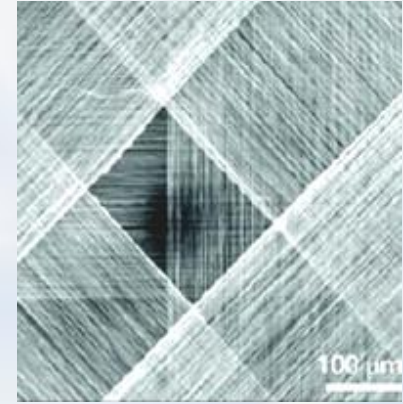
CNTs: applicazioni

*meccaniche, termiche,
elettroniche*

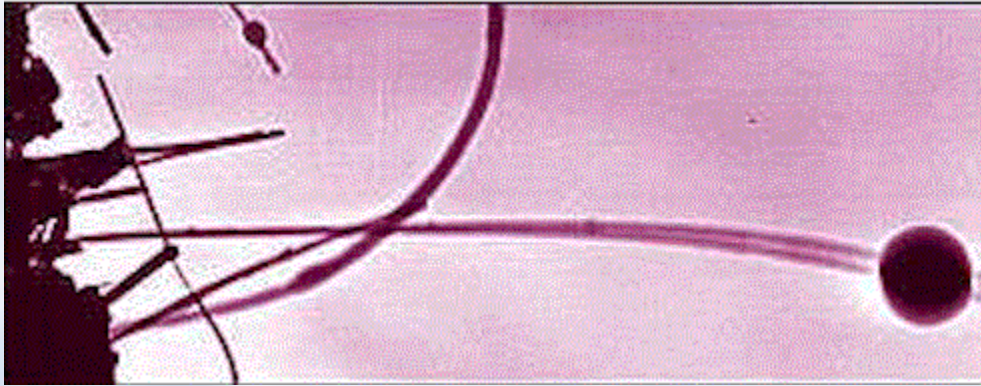
*(LED, Lasers, sensori,
rectenne (simultanea funzione
di antenna e diodo per convertire
luce visibile in corrente diretta DC...))*

biomediche

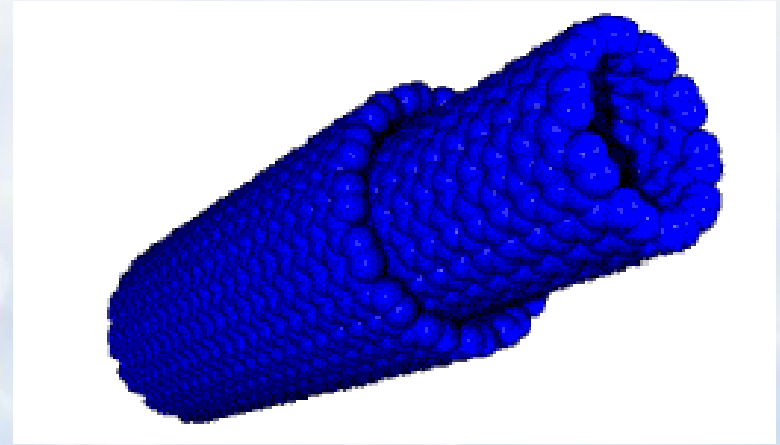
*(sensori di DNA,
carriers di farmaci,
substrati per crescita neuronale,
agenti di contrasto...)*



CNTs: altre applicazioni

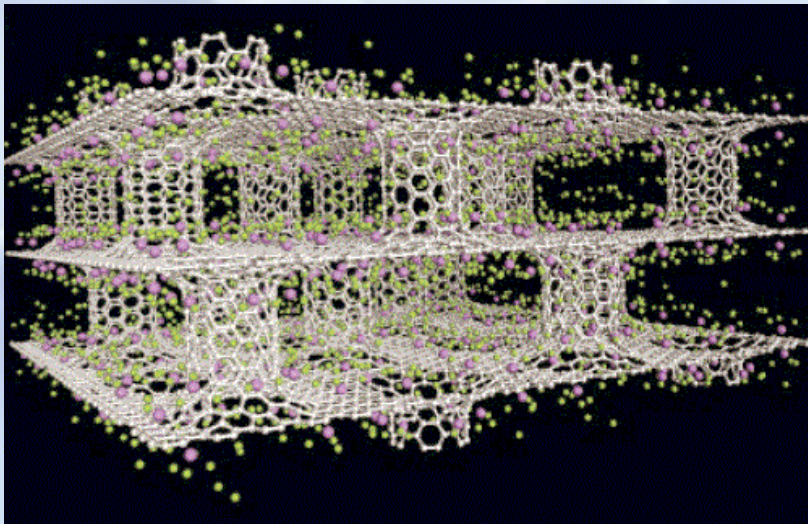


Nanobalance (nelle quali il nanotubo vibrante avrebbe la funzione di molla) che possono misurare corpi aventi peso dell'ordine dei femtogrammi



Nanomacchine

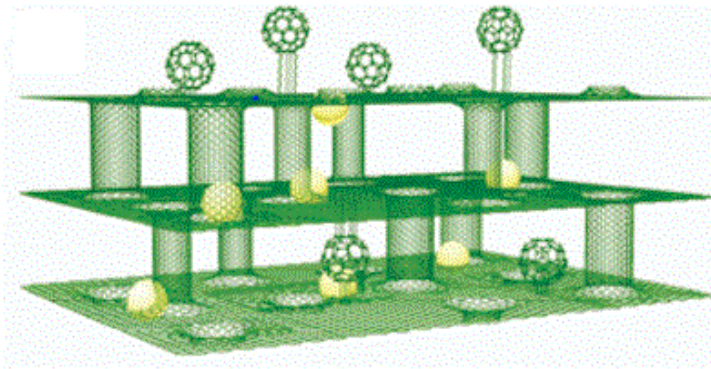
un gruppo di fisici dell'università di Berkeley è riuscito ad utilizzare un MWNT come se fosse un tubo telescopico



“Colonne” di nanotubi che uniscono piani di grafene per strutture tridimensionali per adsorbimento di gas

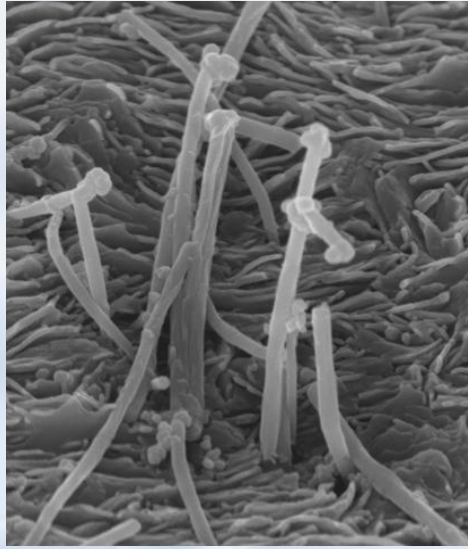
COMPOSITI a base C e ibridi

- **Grafene/CNTs/ Fullerene**

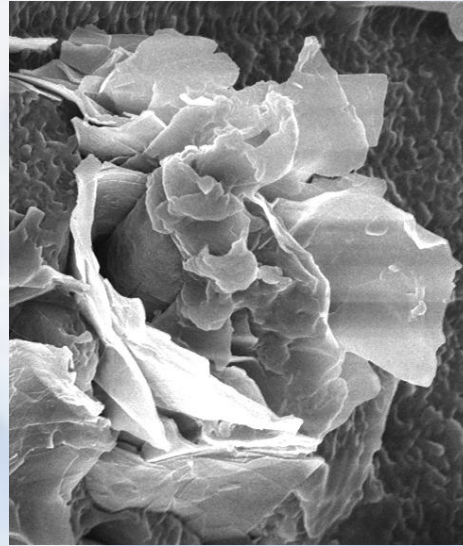


- **Ibridi Grafene/CNTs/
polimeri/ossidi/metalli/biomolecole**

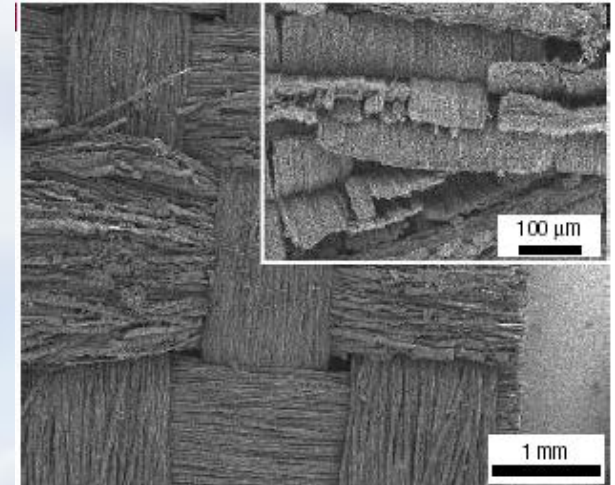
COMPOSITI a base C e ibridi



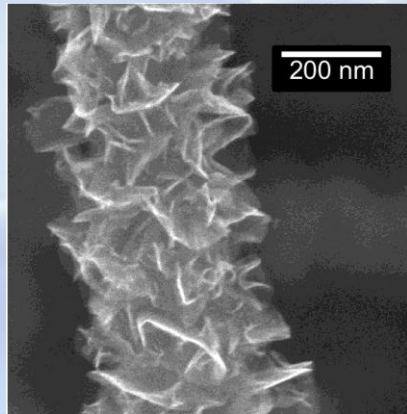
CNTs/Polimero



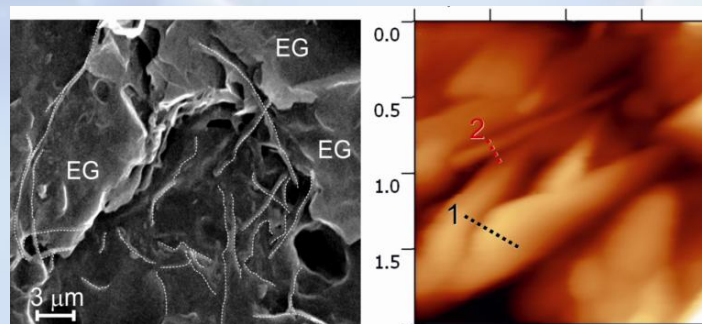
GNPs/Polimero



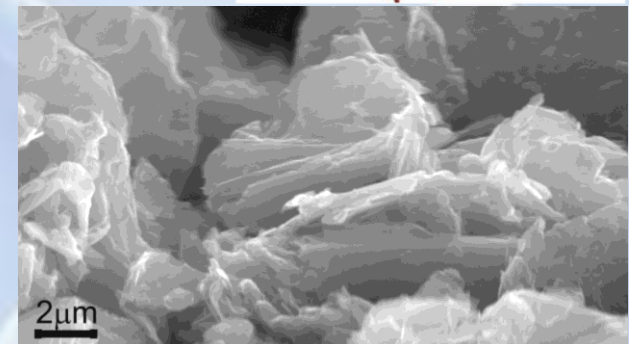
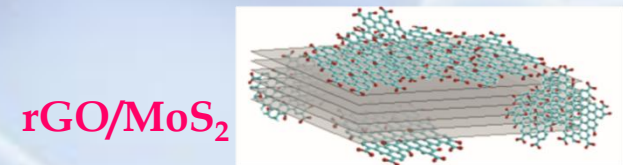
CNTs/CF



CNT ricoperto
da grafene



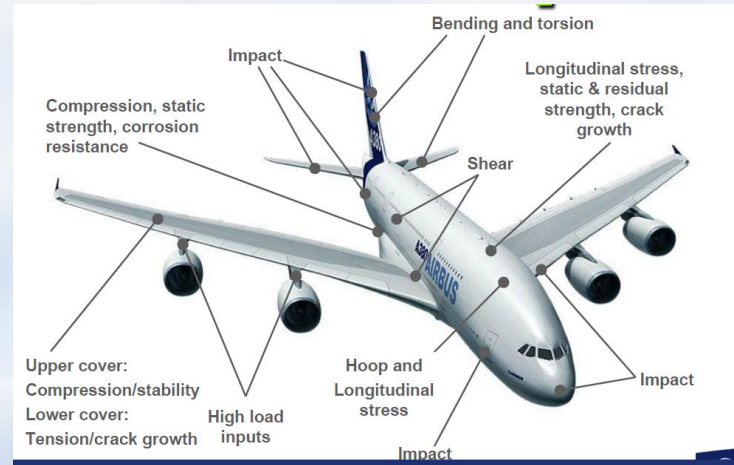
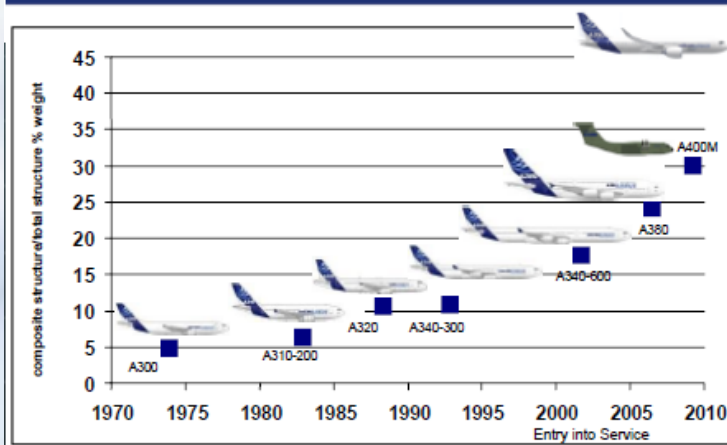
GNPs/CNTs



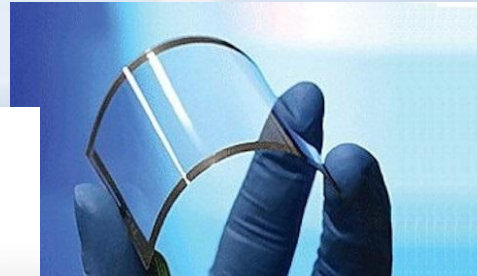
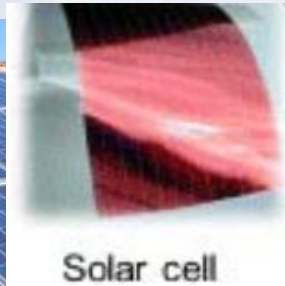
solo alcune applicazioni...

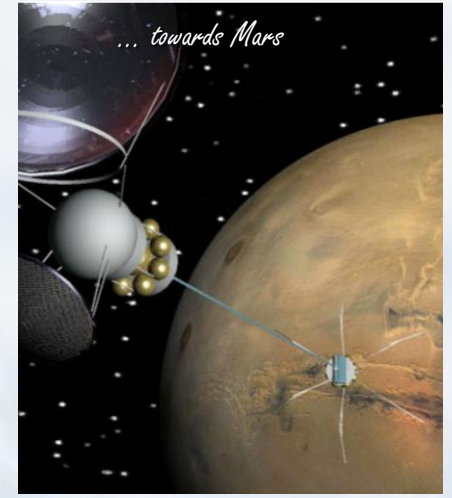
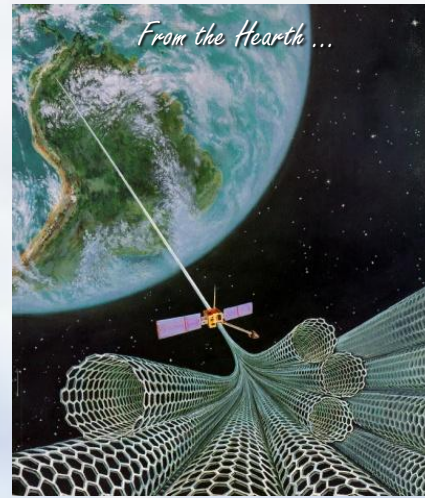
..industria aereo nautica, spaziale e automobile....

Composites introduction on Airbus aircraft



*..energia, internet,
telecomunicazioni,
sport e tessuti
intelligenti...*





*Le sfide del futuro possono
essere risolte solo con
nuovi materiali e nuove
tecnologie (sostenibili!)
anche a partire da un
atomo di C*

*Grazie per
l'attenzione*



Storia della linea del tempo dell'atomo

GLI ATOMISTI

Leucippo e Democrito presero dal loro predecessore Parmenide (520 – 455 a. C.) l'idea di particelle elementari basilari, e da Eraclito quella del perenne movimento.

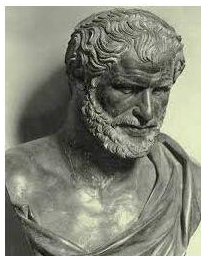
Postularono l'esistenza di innumerevoli particelle sottili e solide, gli **atomi**, invisibili ed indivisibili.

Gli atomi volteggiano eternamente nello spazio con un movimento continuo del tutto casuale in uno spazio infinito e vuoto.

I continui cambiamenti del mondo venivano spiegati come un incessante riaggregarsi degli immutabili atomi in diverse combinazioni.

Rispetto a questa teoria si ebbe soltanto nel 1803 un significativo balzo avanti con il chimico **Dalton**.

Secondo Democrito il motivo per cui si può tagliare in due una mela con il coltello è che tra gli atomi vi sono degli spazi.



Democrito circa 460 - 370 a.C.

1803 LA TEORIA ATOMICA DI DALTON

L'inglese J. Dalton (1766-1844) attraverso l'interpretazione delle leggi fondamentali della chimica a quel tempo note, arrivò alla conclusione che la materia è discontinua cioè formata da particelle.

Tale teoria si può schematizzare:
La materia è composta da particelle che non possono essere ulteriormente divisibili né trasformabili,
gli ATOMI



La palla da biliardo 1803

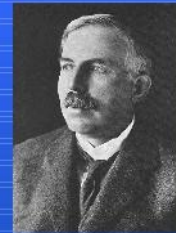
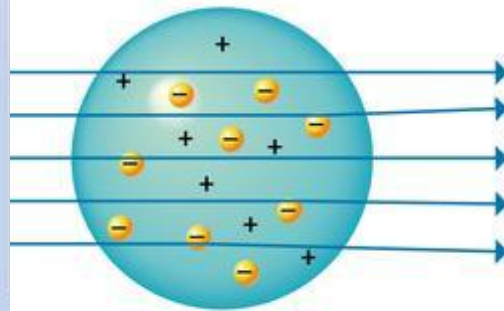
Modello Atomico di Thomson

Thomson (1897) propose un primo modello di atomo, per così dire "pieno"



In questo modello la carica positiva è concentrata in una sfera centrale mentre gli elettroni sono poggiati sopra un po' come "l'uvetta sul panettone"(PUDDING)

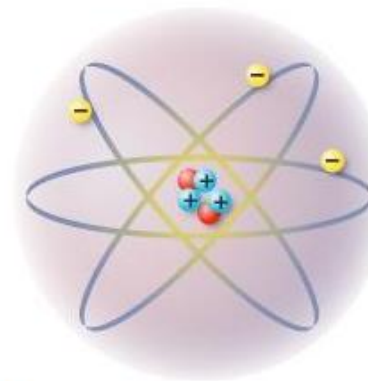
atomo di Thomson



Modello di Rutherford

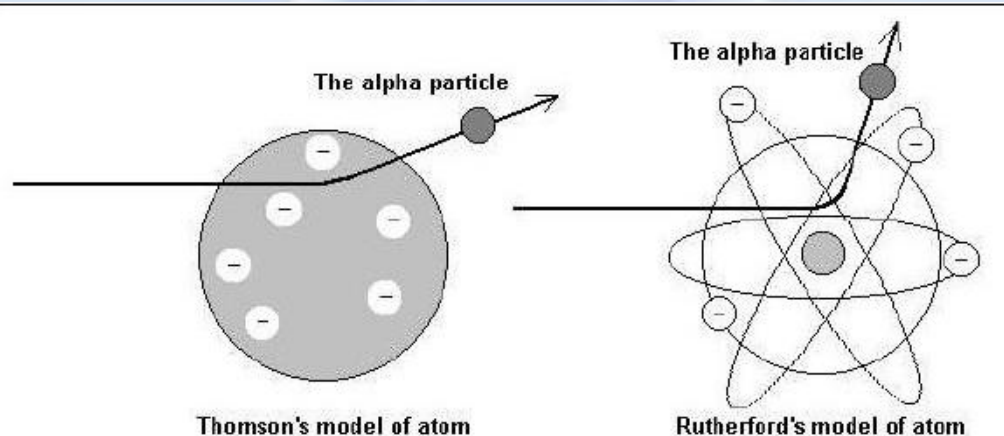
Nel 1909 modello di Thomson in crisi:

Rutherford evidenzia l'esistenza del nucleo dell'atomo



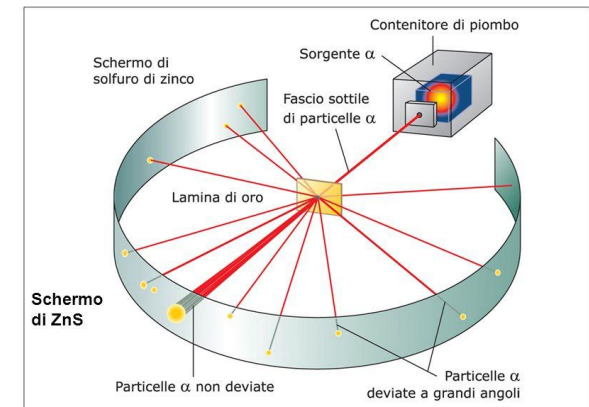
Modello atomico di Rutherford.

- secondo il modello atomico di Rutherford gli elettroni ruotano attorno al nucleo su orbite definite
- dalla teoria elettromagnetica della radiazione di Maxwell un sistema di cariche in movimento deve irradiare onde elettromagnetiche e quindi perdere energia
- tale sistema avrebbe una vita estremamente breve ($\sim 10^{-11}$ s)



The models of the Thomson's atom and Rutherford's atom; and the expected aberrations of alpha particle in both cases.

Esperimento di Rutherford

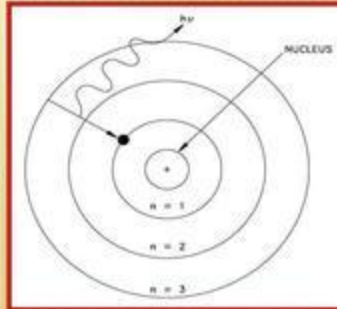


L'ATOMO DI BOHR



Nel 1913 **Bohr** propose una modifica al modello di Rutherford.

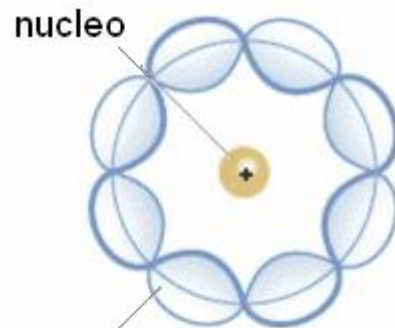
- Pur accettandone l'idea di "modello planetario", postulò che gli elettroni avessero a disposizione orbite di "parcheggio" fisse nelle quali non emettono né assorbono energia.
- Un elettrone emette od assorbe **energia elettromagnetica** sotto forma di onde elettromagnetiche (**Radiazioni**) solo se "salta" da un'orbita all'altra.



Niels Bohr (1885-1962)

Radiazione: Propagazione di energia attraverso lo spazio in forma di onde o particelle

Radiazione elettromagnetica: Sistema di onde di energia elettrica e magnetica tra loro ortogonali che si propagano insieme nello spazio alla velocità della luce



onda stazionaria associata all'elettrone

IL MODELLO ATOMICO DI SCHRÖDINGER

Nel 1923 il fisico svizzero Erwin Schrödinger formulò il **modello atomico a orbitali**.

Dal lavoro di Schrödinger si sviluppò la teoria secondo la quale è possibile individuare le regioni dello spazio in cui la probabilità di trovare l'elettrone è massima: tali regioni sono chiamate **orbitali**.

Ogni orbitale possiede una forma caratteristica e un certo contenuto di energia; la dimensione, l'orientamento e la forma dell'orbitale sono descritti dai **numeri quantici**.

I numeri quantici sono tre:

- numero quantico **principale** n
- numero quantico **secondario** l
- numero quantico **magnetico** m_l

Essi servono a indicare e a distinguere i diversi orbitali.

Un quarto numero quantico

- Numero quantico di **spin** m_s
descrive invece una proprietà dell'elettrone.



Erwin Schrödinger
1887 – 1961
Fisico e matematico
Nobel per la fisica nel 1933

numero quantico n $\rightarrow 1 \div 7$

indica le dimensioni degli orbitali (*la distanza media degli elettroni dal nucleo*) ed il loro livello energetico

numero quantico l $\rightarrow 0 \div n-1$

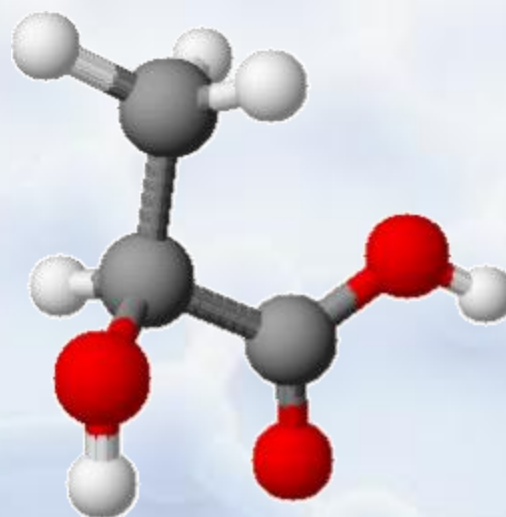
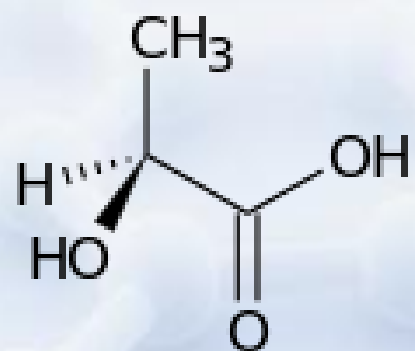
indica la forma degli elettroni e insieme ad n contribuisce a determinare l'energia

numero quantico m_s $\rightarrow -l \div +l$

Descrive l'orientamento degli orbitali nello spazio

numero quantico di spin m_s $\rightarrow -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}$

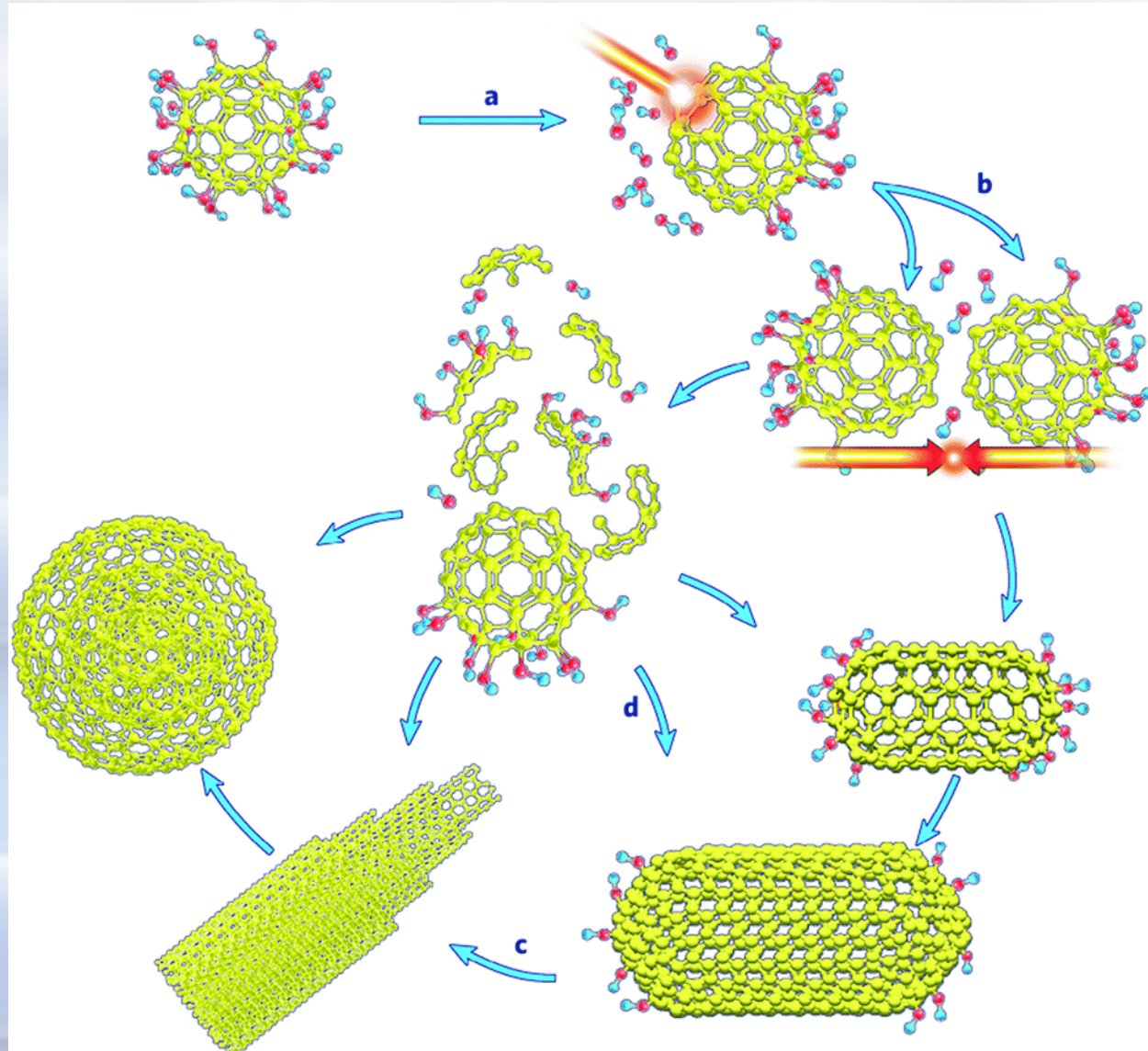
descrive la rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse.



Acido lattico

Acido 2-idrossipropoico

Trasformazione di fullereni funzionalizzati indotta da laser



Strutture di C «elongate»: CNTs, CNFs and CFs

