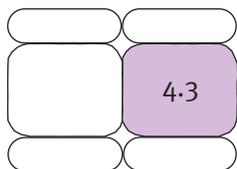




NANOTECNOLOGIE, CHIMICA TEORICA E CHIMICA COMPUTAZIONALE

Gian Franco Tantardini
Rocco Martinazzo
Simone Casolo



Le nanotecnologie ci danno la possibilità di creare materiali innovativi per svariate applicazioni, quali per esempio l'elettronica e la medicina. La capacità di creare e manipolare oggetti di dimensioni nanometriche cresce ad un ritmo impressionante, tuttavia la sperimentazione da sola non è sufficiente a comprendere i fenomeni fisici che avvengono su questa scala. La chimica teorica e la chimica computazionale offrono oggi la possibilità di studiare a livello molecolare questi sistemi, spiegare le osservazioni sperimentali e prevedere strutture con proprietà interessanti per nuove applicazioni.

1. INTRODUZIONE

Le leggi fisiche che sono state scoperte nel corso dei secoli hanno permesso e permettono tuttora di descrivere e comprendere il mondo macroscopico che ci circonda. Queste leggi sono basate sull'osservazione dei fenomeni fisici tramite gli esperimenti e sulla loro interpretazione. Galileo formulò le leggi del moto studiando la caduta dei corpi, così come Newton dedusse la sua legge di gravitazione universale dall'osservazione del moto dei pianeti nel cielo. Alla nostra scala di osservazione, il mondo sembra seguire leggi deterministiche, secondo le quali è possibile prevedere il comportamento di un sistema fisico in modo esatto, noto il suo stato ad un istante di tempo iniziale. Tuttavia, rivolgendo l'attenzione alla struttura microscopica della materia, si rende necessario un nuovo approccio, per certi versi "probabilistico", che è quello proprio della meccanica quantistica. Occorre abbandonare l'idea che l'osservazione non disturbi l'"osservato": se per studiare il moto di un pallone da calcio possiamo trascurare l'effetto della luce che è necessaria per renderlo visibile, lo stesso non

può dirsi per un elettrone. Secondo la meccanica quantistica, ogni corpo ha una diversa natura, dipendentemente da come lo si osserva; può essere particella ma anche onda. La sua evoluzione nel tempo è descritta da leggi deterministiche ma queste danno solo informazioni probabilistiche circa il risultato delle osservazioni. Ad una scala comparabile con le dimensioni atomiche è quindi necessario utilizzare leggi fisiche diverse da quelle del mondo macroscopico. Queste leggi furono formulate agli inizi del secolo scorso da una generazione di grandi fisici, che cominciarono ad indagare la struttura microscopica della materia e ad intuire le enormi potenzialità che essa offre.

La "nuova" teoria è oggi alla base della chimica teorica: una disciplina che coniuga la millenaria conoscenza chimica della materia e delle sue trasformazioni, con la matematica e i moderni metodi di calcolo scientifico. Oggi i chimici teorici dispongono degli strumenti necessari per *determinare*, attraverso il *calcolo scientifico*, le proprietà fisiche (elettiche, magnetiche ecc.) e chimiche (per esempio la reattività) di molecole e materiali: informazio-

ni che permettono il *design* di nuovi prodotti nanotecnologici per le più svariate applicazioni. Lo strumento fondamentale allo scopo è l'*equazione di Schroedinger* (riquadro 1) - un'equazione alle derivate parziali per la co-

siddetta *funzione d'onda* - che sostituisce (generalizza) l'equazione di Newton nella descrizione del mondo fisico microscopico. Questa è un'equazione molto simile a quella di D'Alembert per le onde classiche e descrive

RIQUADRO 1 - L'equazione di Schroedinger e i programmi di chimica computazionale

L'equazione fondamentale da risolvere per studiare la materia a livello microscopico è l'equazione di Schroedinger, una equazione per la funzione d'onda Ψ alla derivata prima nel tempo che coinvolge anche le derivate parziali rispetto a tutte le coordinate del sistema fisico in esame. La sua soluzione è quindi estremamente complicata e, eccezion fatta per pochi sistemi modello, può essere ottenuta solo numericamente attraverso un certo numero di approssimazioni.

La più importante consiste nel separare quello che viene chiamato il "problema elettronico" dal moto dei nuclei, eliminando in un certo senso le variabili lente (le coordinate dei nuclei). Queste ultime, successivamente, possono essere studiate in approssimazione classica usando le equazioni di Newton (eventualmente correggendola per gli effetti quantistici) visto che i nuclei, soprattutto se pesanti, hanno un comportamento quasi classico, e questo semplifica enormemente il problema almeno per le applicazioni in oggetto.

Cosa diversa succede per gli elettroni che non possono mai essere considerati oggetti classici. Il problema elettronico consiste nel trovare le soluzioni *stazionarie* per il moto degli elettroni nel campo di potenziale generato dai nuclei fissi ed, eventualmente, da campi esterni. Essa quindi è una equazione ad autovalori-autofunzioni, $\hat{H}\Psi = E\Psi$ dove \hat{H} è un operatore differenziale lineare che contiene le derivate parziali rispetto alle coordinate elettroniche. In principio - ma anche in pratica secondo alcuni approcci - l'equazione può essere ridotta in forma algebrica introducendo un insieme di funzioni "base" e trasformata in un problema ad autovalori-autovettori, dove i vettori sono i coefficienti di espansione della funzione d'onda Ψ nell'insieme di base introdotto. Poiché l'interesse è generalmente limitato allo stato fondamentale, di più bassa energia (detto *ground-state*), la ricerca della soluzione può essere effettuata con tecniche iterative per gli autovalori di modulo massimo. Le corrispondenti matrici, che possono arrivare ad avere (miliardi x miliardi) elementi, spesso vengono calcolate "on-the-fly" ed usate all'occorrenza in algoritmi estremamente parallelizzati. Accanto a questo approccio "brutale" vi è un gran numero di teorie, metodi e tecniche che cercano di ottimizzare la base per la traduzione algebrica del problema. Essi sono stati sviluppati in oltre 50 anni di vita della Chimica Teorica, ed hanno portato ad un numero incredibile di successi.

Tuttavia, nonostante l'enorme sviluppo *hardware* cui abbiamo assistito negli anni, ancora oggi non saremmo in grado di studiare con questo approccio problemi interessanti per le nanotecnologie. Il motivo è semplice: se per un elettrone abbiamo bisogno di M funzioni di base, per N elettroni (e N può essere qualche migliaio) avremmo bisogno di M^N funzioni di base, che possono essere solo parzialmente ridotte sfruttando certe proprietà di simmetria. Per di più M dipende anche dalle "dimensioni" molecolari, e cresce con la complessità del sistema. La soluzione a questo problema di carattere esponenziale viene da un lampo di genialità che è valso un premio Nobel per la chimica (W. Kohn, 1998). L'idea, nell'aria sin dagli anni Trenta, è che, almeno limitatamente al *ground-state*, si può sostituire la funzione d'onda Ψ con una funzione *molto* più semplice, la densità elettronica ρ (funzione solo di *tre* coordinate spaziali). L'equazione cui deve soddisfare ρ non è nota esattamente ma fortunatamente può essere scritta in forma approssimata facendo assunzioni ragionevoli. La conseguente teoria, nota come *Density Functional Theory* (DFT), sebbene presenti per certi versi carattere di "modello", fornisce una descrizione fisica formalmente rigorosa e risultati molto accurati. La semplicità dell'approccio è tale per cui, computazionalmente parlando, invece di risolvere l'equazione di Schroedinger per N elettroni interagenti si risolve un'equazione (nota come di "Kohn-Sham") in cui ciascun elettrone si muove nel campo medio generato dagli altri elettroni e soggetto ad un ulteriore "potenziale" non-classico che tiene conto della cosiddetta correlazione nel moto degli elettroni interagenti, oltre che del principio di Pauli. In pratica, anche l'equazione di Kohn-Sham è ridotta in forma algebrica, attraverso l'introduzione di un insieme di funzioni di base o l'uso di una griglia equivalente, e viene quindi risolta con metodi e tecniche simili a quelle accennate in precedenza. Nel caso di griglie di Fourier, molto utilizzate nel campo dello stato solido per sfruttare appieno la periodicità, l'uso della *Fast Fourier Transform* (FFT) è una pratica assai diffusa, specialmente sulle moderne architetture parallele. Con il DFT è possibile studiare oggi strutture che contengono centinaia e centinaia di atomi, all'accuratezza necessaria (chimica) per determinarne correttamente le loro proprietà.

Ovviamente, questo è ancora insufficiente per la maggior parte delle nanostrutture (già un cubo di 10 nm di lato conterebbe quasi un milione di atomi), ma fortunatamente in molti casi si può fare ricorso a teorie e modelli semplificati che catturano l'essenza del problema. Nel caso delle nanostrutture di carbonio, ad esempio, il metodo *Tight-Binding* si rivela ragionevolmente accurato e fortemente predittivo. In questo metodo, per ciascun atomo di carbonio, vengono considerati solo alcuni elettroni e fra questi si trascura l'interazione reciproca. Il risultato è che si possono studiare ad esempio difetti casualmente o ordinatamente distribuiti su "campioni" confrontabili con quelli prodotti in laboratorio, e si possono quindi fare previsioni circa la loro influenza sulle proprietà elettroniche della nanostruttura.

Citiamo qui alcuni fra gli applicativi *software* oggi a disposizione del chimico teorico di maggior successo come GAUSSIAN (www.gaussian.com, il cui nome ricorda l'utilizzo di funzioni di base gaussiane), GAMESS (www.msg.chem.iastate.edu/games, un esempio interessante di software libero e *open source*), COLUMBUS (www.univie.ac.at/columbus) e MOLPRO (www.molpro.net). Questi programmi sono "*Quantum Chemistry Packages*" cioè, sebbene molti di loro contemplino anche algoritmi DFT, essi furono scritti inizialmente per risolvere direttamente l'equazione di Schroedinger. Fra i *software* dedicati al DFT sono sicuramente da menzionare VASP (cms.mpi.univie.ac.at/vasp), SIESTA (www.icmab.es/siesta), DACAPO (www.camd.dtu.dk/Software.aspx), ESPRESSO (www.quantum-espresso.org) e OCTOPUS (www.tddft.org/). Per ultimo, anche se non di diretto interesse per l'argomento qui trattato, è sicuramente da citare il *package* MCTDH (www.pci.uni-heidelberg.de/cms/mctdh.html), un altro codice gratuito e *open source* molto efficiente che consente di risolvere l'equazione di Schroedinger *dipendente dal tempo* per un numero arbitrario di particelle, per le quali l'operatore Hamiltoniano viene definito da *input* con una notevole libertà.

l'evoluzione di un certo stato iniziale, definendo così la funzione d'onda ad ogni istante. Applicando a quest'ultima le leggi della meccanica quantistica, è possibile ottenere tutte le informazioni sul comportamento fisico e chimico del sistema. Di particolare interesse sono le soluzioni stazionarie che, sotto determinate condizioni, esistono per certi valori (discreti) dell'energia. Queste soluzioni descrivono i possibili stati stabili nel tempo della materia; al tempo stesso vengono definiti i possibili valori (quantizzati) dell'energia.

Le funzioni d'onda sono solitamente oggetti molto complessi. In generale, sono funzioni delle coordinate di tutti i costituenti (elettroni, nuclei) del sistema in studio, il che rende l'equazione di Schroedinger impossibile da risolvere in modo esatto per sistemi realistici. Delle molte approssimazioni possibili, è fondamentale quella di Born-Oppenheimer, secondo cui è possibile separare l'equazione in un problema elettronico e uno nucleare. In effetti, il moto dei nuclei e quello degli elettroni avviene su scale di tempo molto diverse, visto che i primi possono essere diverse migliaia di volte più pesanti degli ultimi: è ragionevole quindi considerare i nuclei come fissi nello spazio e focalizzarsi sui soli elettroni e poi, se necessario, studiare il moto dei nuclei nel "campo di potenziale medio" generato dagli elettroni. Fortunatamente, per molte proprietà (esempio, elettriche e magnetiche) è sufficiente considerare le configurazioni più stabili dei nuclei e lo stato elettronico stazionario di più bassa energia corrispondente a tale configurazione.

La scala di lunghezze alla quale è necessario tenere conto del comportamento quantistico della materia è quella del *nanometro*. Il nanometro (nm) corrisponde ad un miliardesimo di metro, è 75000 volte più piccolo dello spessore di un capello, più o meno corrisponde al diametro di una doppia elica di DNA¹: strutture di dimensioni fino un centinaio di nanometri sono soggette alle "strane" leggi della meccanica quantistica e la disciplina che si occupa di

studiarle e produrle prende il nome di *nanoscienza*. Le *nanotecnologie* rappresentano quella branca della nanoscienza che sfrutta appunto gli effetti dovuti alle piccolissime dimensioni per realizzare materiali con proprietà particolari, non ottenibili altrimenti².

Le nanotecnologie possono trovare oggi applicazioni nei più svariati campi come l'elettronica (nuovi sviluppi a livelli nanometrici per i computer), le biotecnologie (sinergia tra ingegneria su scala nanometrica e biologia), i materiali (creazione di nanostrutture e nanoparticelle per produrre nuovi materiali) ecc., che possono essere di interesse per la medicina, la produzione di energia, la catalisi di reazioni chimiche ecc., ma anche per prodotti di uso comune che sono già entrati nelle nostre case come articoli sportivi, tessuti tecnologici, cosmetici ecc.. Recentemente, è stata però l'elettronica a beneficiare maggiormente delle nanotecnologie: sono infatti basati su nano-materiali gli schermi OLED e le memorie *flash* di tipo NAND e DRAM, per citare qualche esempio. In aggiunta, la miniaturizzazione sempre più spinta dei circuiti integrati non potrà non tenere conto, a breve, delle particolarità del trasporto elettronico su scala nanometrica, e non vi è dubbio che in un prossimo futuro la cosiddetta *nanoelettronica* governerà il traffico sulle *mother-board* dei nostri *computers*. Ancora più avveniristica è l'opportunità (per ora solo teorica) che la meccanica quantistica offre di costruire nuovi paradigmi di computazione - il cosiddetto *quantum computing* - in cui il *bit* di informazione classico (binario) è sostituito dal cosiddetto *qubit*, generica unità elementare (per esempio lo *spin* di un elettrone) che obbedisce alle leggi della meccanica quantistica. I vantaggi sarebbero enormi: basti pensare che se *N bit* classici esistono in "soli" 2^N stati possibili, i *qubit* hanno *infiniti* stati a disposizione. Dei diversi nanomateriali che possono essere utilizzati nella nanoelettronica, la nostra ricerca si è indirizzata sui materiali a base di carbonio. Il carbonio è infatti un materiale molto ver-

¹ Per confronto, ricordiamo che la dimensione media di un atomo, quindi la lunghezza dei legami chimici, è dell'ordine di decimi di nanometri (Angstrom), mentre la più piccola forma vivente (il batterio del genere *Mycoplasma*) ha un diametro di 200 nm.

² È interessante osservare che le straordinarie proprietà di certi manufatti ceramici medievali sono legate alla dimensione nanometrica delle particelle di argento che in esse si trovano finemente disperse grazie alla particolare tecnica di lavorazione usata.

satite, economico ed *environmentally friendly*. Possiede caratteristiche simili a quelle del silicio, ma può essere facilmente preparato in forma di nanostrutture adatte alla fabbricazione di *transistor*, capacitori ecc. e, soprattutto, può offrire straordinarie proprietà elettroniche che stanno suscitando l'interesse di una comunità scientifica sempre più ampia, seguito a ruota da quello dei giganti dell'elettronica. Qui di seguito cercheremo di dare uno sguardo al futuro, pensando all'utilizzo di quell'elemento, il carbonio, che la Natura ha già eletto a fondamento della vita.

2. NANOSTRUTTURE A BASE DI CARBONIO

Il primo *transistor* fu realizzato negli anni '50 nei laboratori della società americana di telefonia *AT&T Bell Labs* (dove *AT&T* sta per *American Telephone and Telegraph Company*), ed era basato su cristalli di germanio. Solo in seguito si scelse di utilizzare un altro semiconduttore, il silicio, che è ancora oggi la base di tutti i sistemi microelettronici. Il silicio si trova nella tavola periodica nello stesso gruppo del germanio e quindi ne condivide le caratteristiche fondamentali; a differenza del suo predecessore, tuttavia, è un materiale molto più facile da rendere estremamente puro come richiesto dalle applicazioni in elettronica. Dal primo *transistor* ad oggi, la tecnologia ha consentito di miniaturizzare sempre più i componenti elettronici a base di silicio – e conseguentemente di migliorare enormemente le velocità di calcolo delle CPU- ma questo processo è ormai prossimo alla fine. Il silicio cristallino *non* è più stabile quando si trova in cristalli più piccoli di circa 10 nm, trasformandosi in un materiale amorfo, inutiliz-

zabile. La soluzione naturale a questo problema è quella di passare ad un altro elemento dello stesso gruppo chimico: il carbonio, l'elemento più piccolo del gruppo. Non sorprende quindi che tra le molteplici nanostrutture in studio e le loro possibili applicazioni, quelle a base di atomi di carbonio abbiano giocato il ruolo più importante nell'ultimo decennio di ricerca in nanotecnologia.

Il carbonio è un elemento chimico assai versatile, che esiste in diverse forme allotropiche (Figura 1). Alcune di esse sono tridimensionali, come per esempio il diamante (Figura 1 A) o la grafite (Figura 1 B), che pur essendo fatte entrambe di solo carbonio hanno proprietà completamente diverse (riquadro 2). Altre, più interessanti per le applicazioni nanotecnologi-

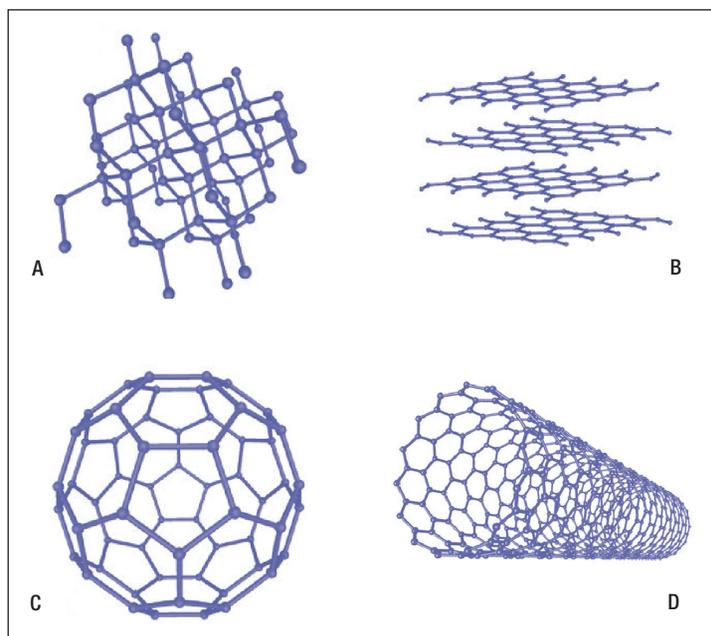
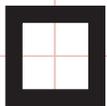


FIGURA 1
Alcune tra le strutture possibili del carbonio elementare: A - diamante; B - grafite; C - un fullerene e D - un nanotubo

RIQUADRO 2 - Le diverse facce del carbonio

Il carbonio ha 4 elettroni di valenza quindi forma sempre 4 legami con i suoi vicini. Le strutture elementari (allotropi) che esso forma differiscono solo per la disposizione geometrica dei vicini (si veda Figura 1 per alcune delle strutture più comuni). Nel diamante (Figura 1 A) gli atomi si trovano ai vertici di un tetraedro (il vecchio bricco del latte a quattro facce triangolari), con un atomo al centro. In questo modo il carbonio forma una struttura durissima, isolante sia termico che elettrico, e perfettamente trasparente che conosciamo sotto il nome di diamante. Nella grafite (Figura 1 B) gli atomi sono organizzati in piani che interagiscono solo debolmente fra loro. Su ogni piano ogni atomo di carbonio ha tre vicini disposti ai vertici di un triangolo equilatero, coi quali forma due legami semplici e un legame doppio. La struttura ad esagoni che si viene a creare, insieme alla libertà di scelta del *partner* per il doppio legame, è un tema dominante in chimica. Il più semplice esempio di tale struttura è il singolo anello, noto come benzene. Visto che il grafene (ciascun singolo foglio nella Figura 1 B) - opportunamente tagliato e reincollato - può essere trasformato in un fullerene (Figura 1 C) o in un nanotubo (Figura 1 D), il benzene può essere considerato il padre di tutte queste strutture. La "teoria della risonanza" del benzene (che lo descrive come sovrapposizione di più strutture chimiche che differiscono per l'arrangiamento dei doppi legami) spiega delle straordinarie proprietà del grafene.



che, hanno invece dimensionalità ridotta. Strutture sferiche di carbonio (in un certo senso “zero-dimensionali”) in cui gli atomi di carbonio occupano i vertici di un icosaedro troncato (Figura 1 C) (struttura simile ad un pallone da calcio) sono note come *fullereni* e valsero ai loro scopritori (Curl, Kroto e Smalley) il premio Nobel per la chimica nel 1996. Esse hanno diverse applicazioni, in particolare come superconduttori.

Se invece gli atomi di carbonio sono legati tra loro in modo da formare un “tubo” (in un certo senso “monodimensionale”) si parla di *nanotubo* (Figura 1 D): particolari strutture con proprietà (esempio, elasticità e resistenza) che le rendono adatte alla costruzione di materiali compositi. Per esempio, la bicicletta del vincitore del Tour de France 2006 aveva un telaio fatto da una resina composita contenente nanotubi, che coniuga un'estrema leggerezza con una elevata resistenza meccanica (peccato però che il vincitore - Floyd Landis - sia stato poi eliminato per *doping!* [1]). Nanotubi di carbonio di diversa forma, diametro e orientazione degli atomi possono essere facilmente sintetizzati in laboratorio, per esempio tramite scariche elettriche generate su elettrodi di grafite. Queste caratteristiche strutturali determinano le proprietà elettriche dei nanotubi, rendendoli metallici o semiconduttori, quindi potenzialmente adatti alla fabbricazione di *transistor*. Nel 2003 è stato realizzato un *transistor* costituito da un nanotubo collegato ad elettrodi di palladio che ha mostrato una transconduttanza 10 volte superiore a quella dei sistemi tradizionali a base di silicio cristallino (MOS) [2]. Poco tempo dopo sono stati presentati interi circuiti integrati a base di nanotubi; questi sono (sorprendentemente) totalmente flessibili e trasparenti al punto da suggerire una loro prossima applicazione nella tecnologia dei *touch screens* e delle celle fotovoltaiche.

Salendo di dimensionalità, arriviamo al singolo “foglio” di grafite, di un atomo di spessore, noto come *grafene*, la cui scoperta nel 2004 [3] è da molti considerata una vera rivoluzione. Sebbene immaginato già a partire dagli anni '50, la sua scoperta ha sfatato l'idea che materiali bidimensionali perfettamente ordinati non potessero esistere a causa delle naturali fluttuazioni termiche. Geim e collaboratori, dell'Università di Manchester, non solo isola-

rono il grafene (con del semplice nastro adesivo, un buon “microscopio” e... tanta pazienza!) ma dimostrarono anche che mostra l'effetto di campo elettrico, costruendo di fatto il primo *Field Effect Transistor* (FET) basato su grafene [3]. L'idea che anche i metalli - se ridotti a film monoatomici - mostrassero tale effetto trovava una verifica sperimentale in quello che per certi versi un metallo lo è, il grafene. Quello che non era ovvio all'epoca è che il grafene è molto più di un tradizionale materiale.

3. GRAFENE: IL MATERIALE DEL NUOVO MILLENNIO

Se la grafite ha segnato indiscutibilmente il millennio appena trascorso (con l'invenzione della matita, datata 1564) il grafene ha tutta l'aria di giocare da padrone per quello in corso. Il suo aspetto più straordinario è la struttura elettronica che ne fa non solo il primo vero “gas elettronico bidimensionale” (*two-dimensional electron gas*, 2DEG), ma anche l'unico “pseudo-relativistico”. In un foglio di grafene, come nei nanotubi, i singoli atomi di carbonio sono legati tra loro in modo da formare un reticolo a nido d'ape ed ognuno di loro partecipa con 4 elettroni: tre impegnati nei legami chimici con gli atomi vicini e uno libero di muoversi da atomo ad atomo. Questa particolare situazione, unitamente alla alta simmetria della struttura, porta ad avere elettroni che viaggiano come se non avessero massa: è come se il grafene fosse percorso da dei fotoni carichi, che possono trasportare corrente come gli elettroni, ma che mantengono tutte le proprietà tipiche delle particelle soggette alla teoria della relatività “ristretta” di Einstein (nella sua formulazione quantistica). Grazie a questa caratteristica unica sono stati osservati nel grafene effetti fisici mai visti prima e che possono essere sfruttati per realizzare nuovi componenti per la nanoelettronica [4, 5]. Per di più il materiale è strettamente bidimensionale, e quindi tali proprietà sono fortemente sensibili all'ambiente chimico-fisico circostante (presenza di eventuale supporto isolante, *stress* meccanici, presenza di molecole ecc.).

Già molto tempo prima che il grafene fosse stato prodotto in laboratorio, diversi gruppi di ricerca si erano dedicati allo studio di questo

materiale. Le prime trattazioni teoriche erano basate su di un modello molto semplice, chiamato “*tight binding*” (TB). Il modello TB consiste nel descrivere l’interazione dell’unico elettrone (per atomo di carbonio) libero di muoversi come se questo “saltasse” da un atomo all’altro lungo tutta la struttura del grafene. Ovviamente questo è un modello molto semplificato, ma sorprendentemente è già sufficiente a descrivere le caratteristiche principali della struttura elettronica. In particolare, il risultato più interessante è che l’energia elettronica dipende *linearmente* dal “momento” e quindi gli elettroni si muovono con velocità *costante* (indipendentemente dalla loro energia) come succede ad esempio per i fotoni. Per contro, nei semiconduttori tradizionali l’energia è funzione quadratica del momento, una situazione questa che assomiglia a quella di particelle non-relativistiche. Nel grafene puro la conduzione di corrente è minima visto che, strettamente parlando, non vi sono stati di conduzione a disposizione, ma basta sottoporre il materiale ad un potenziale esterno (cosiddetto di “*gate*”) o appoggiarlo su un substrato elettron-ricco o elettron-povero, perché si osservi vera conduzione. La corrente può essere trasportata tanto dagli elettroni quanto dalle “buche” (che rappresentano “carenza” di elettroni) e, in entrambi i casi, ha le stesse straordinarie proprietà di cui sopra, visto che c’è perfetta simmetria tra i due tipi di portatori di carica (in analogia alla simmetria tra particelle e antiparticelle della fisica delle alte energie). Le conseguenze di tutto ciò sono enormi e portano ad effetti fisici del tutto nuovi che sarebbe impossibile trattare in modo esaustivo in questo articolo. Citiamo solamente il trasporto balistico della corrente elettrica su scala micrometrica: cioè la relativa insensibilità del moto degli elettroni agli ostacoli che trovano lungo il loro percorso (impurezze, difetti della struttura atomica del grafene ecc.), che quindi viaggiano velocissimi (a circa 1/100 della velocità della luce), quasi indisturbati lungo il reticolo di atomi di carbonio. Questa caratteristica permetterebbe la realizzazione di *transistor* e microprocessori ad altissime prestazioni, da impiegare nei futuri computers. In effetti, è recente la notizia della fabbricazione di un *transistor* grafenico con una frequenza massima di lavoro pari a 100 GHz (IBM) [6]. Se

è vero che le frequenze di *clock* delle CPU sono ~10 volte più piccole di quelle di lavoro dei transistor che contengono, c’è da aspettarsi comunque un notevole passo in avanti già da questo risultato.

4. GRAFENE: LA MATERIA PRIMA

Quanto detto circa le straordinarie proprietà del grafene sarebbe poco utile se non fosse possibile modificare queste proprietà a seconda delle applicazioni, cioè disegnare strutture “grafeniche” che enfatizzino un aspetto o l’altro a seconda dell’interesse. In questo processo di *material design*, la chimica teorica (che si intreccia qui con la fisica e la chimica dello stato solido) non solo spiega fenomeni già osservati ma, con l’aiuto della teoria e del calcolo numerico, è in grado di suggerire le modifiche opportune da effettuare sul materiale su scala nanometrica affinché si abbia una certa proprietà. Fra queste, per esempio, la realizzazione di un vero *transistor* basato sul grafene richiederebbe l’“apertura” di un *gap* nella struttura a bande del materiale visto che, strettamente parlando, il grafene è un semiconduttore a *zero gap*. Il *gap* è necessario se si vuole “spegnere” totalmente la corrente ed avere un rapporto tra il segnale “on” e quello “off” sufficientemente elevato (diversi ordini di grandezza) per essere utile in applicazioni logiche [7, 8]. Sono molte le proposte teoriche, basate sull’intuito e il calcolo numerico, per la creazione di un *band gap* nel grafene. Alcune utilizzano l’approssimazione TB mentre altre, più accurate, fanno uso della teoria del funzionale della densità elettronica (DFT).

Una, forse la più semplice, consiste nel tagliare il foglio di grafene in strisce sottili di qualche nm di larghezza (Figura 2), chiamate appunto *nanoribbon* (riquadro 3 a p. 44). Nei *nanoribbon* gli elettroni non possono muoversi liberamente in tutte le direzioni, ma sono naturalmente costretti dalla larghezza del *ribbon*. Questa limitazione induce il *bandgap*, che sarà tanto più grande quanto più stretto è il *ribbon*, come si può facilmente dedurre con qualche considerazione fisica. Ciò che è meno ovvio (e che la teoria ed il calcolo mostrano indiscutibilmente) è come la morfologia del bordo del *ribbon*, e quindi la direzione di taglio del foglio di grafene, sia fondamentale per la struttura elettronica [9]. Nel

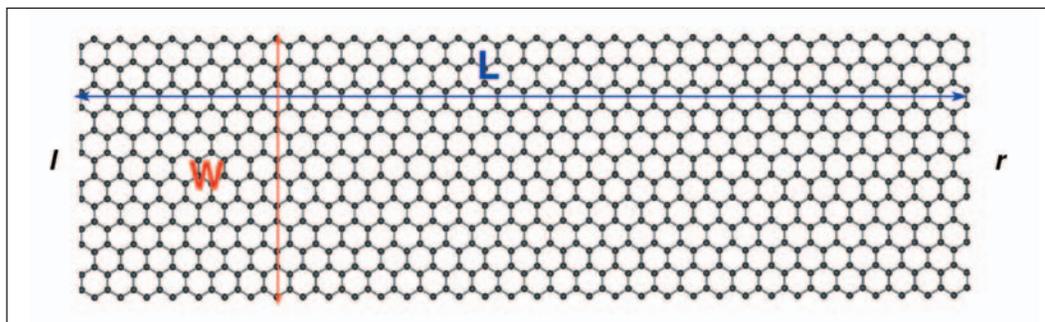


FIGURA 2

Un nanoribbon di larghezza W e lunghezza L . Anche indicati gli ipotetici contatti (l, r) che ne fanno un transistor a effetto di campo (anche noti come source e drain)

RIQUADRO 3 - Nanoribbon di carbonio e altre nanostrutture

Un nanoribbon (Figura 2) è una striscia di grafene, caratterizzata da due dimensioni, la larghezza W e la lunghezza L ($\gg W$). Quest'ultima definisce la lunghezza del "canale" che si viene a creare quando la nanostruttura è collegata a due contatti (l e r nella figura) e un campo elettrico (di *gate*) è applicato ortogonalmente alla pagina.

I nanoribbons hanno proprietà diverse non solo a seconda di W e L ma anche dipendentemente dal tipo di linea lungo la quale è fatto il taglio. Nella figura qui sopra, la larghezza W è la distanza tra i due bordi con conformazione a "zig-zag"; nanoribbon "armchair" si ottengono invece quando W separa i bordi verticali in figura. Il primo caso non è ottimale per l'apertura di un *gap* di banda ma è molto interessante per le sue proprietà magnetiche: la teoria prevede infatti (e l'esperimento parzialmente conferma) ordine ferromagnetico su ciascun bordo zig-zag, e ordine antiferromagnetico tra un bordo e l'altro. Il caso armchair, diversamente, rappresenta la situazione migliore per l'apertura di un *gap* di banda, che risulta proporzionale a $\sim W^{-1}$.

La figura 3, invece, riporta un grafene "decorato", in cui atomi di carbonio (in nero) sono sostituiti da atomi estranei (blu) o sono semplicemente eliminati (a creare quella che si chiama una "vacanza"). Gli atomi estranei possono essere per esempio Boro e/o Azoto, analogamente a quanto avviene nei comuni semiconduttori drogati; le vacanze possono estendersi a formare isole più o meno circolari e sperimentalmente si possono realizzare con notevole precisione con le moderne tecniche nanolitografiche. La decorazione qui mostrata è perfettamente ordinata e costituisce un superreticolo, che si sovrappone alla struttura ordinata degli atomi di carbonio. Il superreticolo mostrato in figura 3 definisce quello che possiamo chiamare un "supergrafene".

Decorazioni come vacanze o singoli atomi che si legano covalentemente agli atomi di carbonio danno luogo ad interessanti proprietà magnetiche. Nella figura 4, per esempio, è riportata la "densità di magnetizzazione" originata da un singolo difetto (un atomo di Idrogeno - in verde - legato all'atomo di Carbonio al centro della figura): si vede che le regioni di spazio a magnetizzazione maggiore (rosso) si localizzano su un atomo di C ogni due, in accordo con la teoria della risonanza. Più difetti possono "compensare" o enfatizzare la magnetizzazione, dipendentemente dal loro arrangiamento.

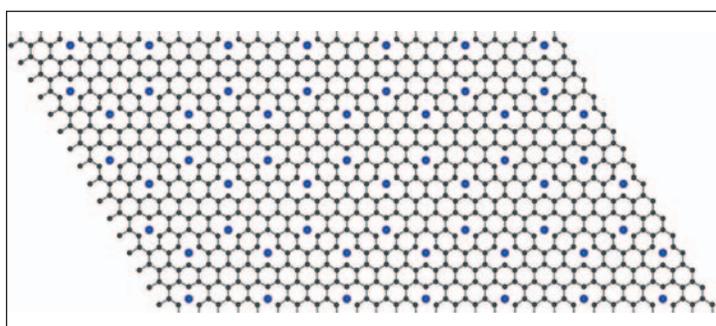


FIGURA 3

Un grafene decorato. La struttura va pensata estendersi indefinitamente nelle due dimensioni (cioè, in pratica, su lunghezze molto maggiori della distanza media tra le "decorazioni")

peggiore dei casi, quando la morfologia non è adatta all'apertura di un *gap* di banda, si ha una magnetizzazione spontanea dei bordi! E questo potrebbe essere utilizzato per separare la cor-

rente elettrica nelle sue due componenti di *spin* (ciò che sta alla base della cosiddetta *spintronica*) applicando semplicemente un campo elettrico esterno [10].

Recentemente, il progresso delle tecniche nanolitografiche ha permesso di verificare la correttezza delle previsioni teoriche, attraverso misure accurate della struttura a bande di nanoribbons di dimensioni controllate. E sono stati realizzati pure i primi FET basati sui nanoribbons, sebbene le loro prestazioni (in termini di rapporti *on/off*) non siano ancora del tutto soddisfacenti come nel caso dei nanotubi a causa della difficoltà nel controllare il taglio [7, 8, 11].

Tra le alternative, la "decorazione" del grafene che si ottiene adsorbendo atomi o molecole sulla sua superficie, oppure rimuovendo atomi di carbonio, è una proposta molto interessante (Figura 3). Tanto più che le tecniche nanoli-

tografiche odierne consentono di creare nella trama del grafene buchi di diametro controllato (fino a 1 nm) e periodicamente arrangiati a distanze piccole come 2-3 nm. La teoria e i calcoli mostrano come le proprietà elettroniche del grafene possano cambiare in funzione del tipo di “decorazione” e dei suoi parametri geometrici. Molto recentemente, ad esempio, abbiamo mostrato come certe “superstrutture” (che possiamo chiamare “supergrafeni”) che si ottengono creando dei fori circolari sul grafene in modo che formino un altro reticolo a nido d’api, abbiano delle proprietà molto interessanti, che coniugano quelle del grafene originario con la necessità di avere un *gap* nella struttura a banda [12].

I vantaggi della decorazione sono enormi. Sotto alcune condizioni, le proprietà elettroniche nei dintorni del “difetto” introdotto sono uniche, al punto che il grafene può mostrare *magnetizzazione* (Figura 4). L’esistenza di stati elettronici quasi-localizzati (e non schermati) è un risultato notevole previsto qualche anno fa dalla teoria e dal calcolo numerico [13] e, molto recentemente, verificato sperimentalmente [14] con il microscopio ad effetto *tunnel* (*Scanning Tunneling Microscope*, STM). Grazie a questo strumento non solo si ottengono immagini con risoluzione *atomica* dei fogli di grafene ma si possono anche fare “misure” di magnetizzazione e di conducibilità locale ad una risoluzione confrontabile con la precedente. Le possibilità applicative offerte dal grafene appaiono al momento innumerevoli, e la teoria e il calcolo numerico ogni giorno forniscono idee nuove e materiale per potenziali nuove applicazioni. Questo è possibile perché la facilità con la quale si riescono a studiare “*in silico*” tante nuove nanostrutture compensa abbondantemente le difficoltà intrinseche nella loro realizzazione (che quindi si può limitare a quelle strutture considerate più interessanti). Ironia della sorte, quindi, il silicio sta giocando un ruolo chiave anche in quella ricerca che lo vuole sostituire.

Bibliografia

- [1] CNET News, http://news.cnet.com/Carbon-nanotubes-enter-Tour-de-France/2100-11395_3-6091347.html?tag=fd_carls
- [2] NEC, <http://www.nec.co.jp/press/en/0309/1901.html#chu1>

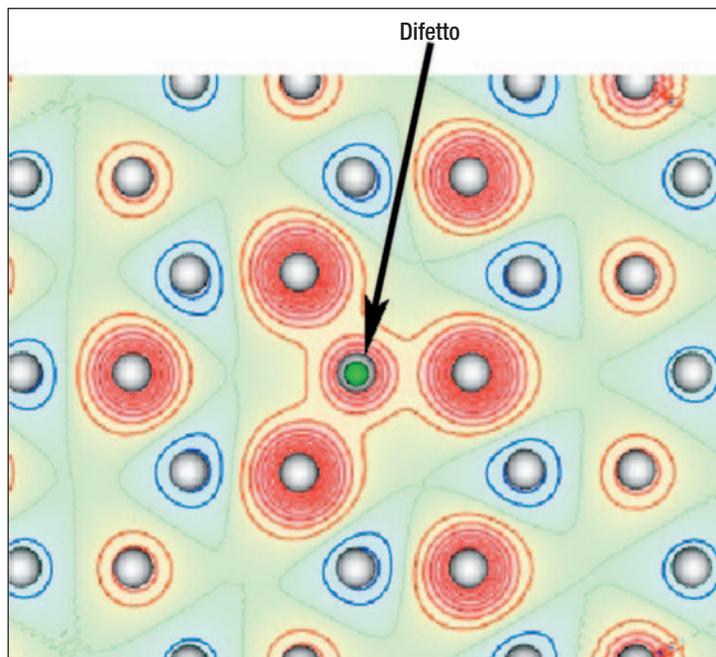


FIGURA 4

La densità di magnetizzazione indotta da un difetto (in verde) al centro della figura. In rosso le regioni a magnetizzazione maggiore

- [3] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I. V., Firsov A.A.: Electric-field effect in atomically thin carbon films. *Science*, Vol. 306, 2004, p. 666.
- [4] Geim A.K., Novoselov K.S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, Vol. 6, 2007, p. 183.
- [5] Castro Neto A.H.: The Carbon New Age. *Materials Today*, Vol. 13, 2010, p. 12.
- [6] Lin Y.-M., Dimitrakopoulos C., Jenkins K.A., Farmer D.B., Chiu H.-Y., Grill A., Avouris P.: 100-GHz Transistors from Wafer-scale Epitaxial Graphene. *Science*, Vol. 327, 2010, p. 662.
- [7] Avouris P., Chen Z., Perbeinos V.: Carbon based electronics. *Nature Nanotechnology*, Vol. 2, 2007, p. 605.
- [8] Schwierz F.: Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, in stampa (doi:10.1038).
- [9] Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G.: Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, Vol. 97, 2006, 216803.
- [10] Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G.: Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 2006, Vol. 444, p. 347.
- [11] Han M.Y., Özyilmaz B., Zhang Y., Kim P.: Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, Vol. 98, 2007, 206805.
- [12] Martinazzo R., Casolo S., Tantardini G.F.: Symmetry-induced bandgap opening in graphene superlattices. *Physical Review B*, Vol. 81, 2010, 245420.

[13] Pereira V.M., Guinea F., Lopes dos Santos J.M.B., Peres N.M.R., Castro Neto A.H.: Disorder Induced Localized States in Graphene. *Physical Review Letters*, Vol. 96, 2006, 036801.

[14] Ugeda M.M., Brihuega I., Guinea F., Gómez-Rodríguez J.M.: Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism. *Physical Review Letters*, Vol. 104, 2010, 096804.

GIAN FRANCO TANTARDINI è Professore Ordinario di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi di Milano, Docente del Corso di Laurea Triennale in Chimica e del Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche, membro del Consiglio Direttivo della Scuola di Dottorato in Scienze e Tecnologie Chimiche, Direttore del Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica, membro della Commissione di Ateneo per la Ricerca Scientifica e il Trasferimento Tecnologico, ed è stato membro del Consiglio di Amministrazione. È stato Docente di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi dell'Insubria e Presidente del Gruppo Interdivisionale di Chimica Computazionale della Società Chimica Italiana.

Svolge la sua attività di ricerca nel campo della Chimica Fisica Teorica e Computazionale.
E-mail: gianfranco.tantardini@unimi.it

ROCCO MARTINAZZO è dal 2004 Ricercatore universitario presso il Dipartimento di Chimica-Fisica ed Elettrochimica dell'Università degli Studi di Milano. Ottenuto il Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche presso la stessa Università nel 2002, ha passato lunghi periodi di ricerca presso l'Università degli Studi "La Sapienza" di Roma e l'Università di Potsdam. Si interessa di processi elementari all'interfaccia gas- solido e allo sviluppo di teorie e metodi computazionali in ambito quantistico.

E-mail: rocco.martinazzo@unimi.it

SIMONE CASOLO ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienze Chimiche nel 2009 presso l'Università degli Studi di Milano, svolgendo una tesi di chimica teorica/computazionale sull'interazione idrogeno-grafene, in collaborazione con l'Università di Oslo. È Assegnista di Ricerca presso il Dipartimento di Chimica-Fisica ed Elettrochimica e svolge la sua attività su derivati del grafene.

E-mail: simone.casolo@unimi.it