



NANOSISTEMI: AMPLIFICARNE LA FLUORESCENZA

In questo progetto si è investigato come, modificando la struttura inter- e intra-particellare, è possibile amplificare le proprietà intrinseche delle nanoparticelle (NP) e quindi espandere i loro campi di applicazione. Le CeO₂ NP sono state impiegate per uno studio fondamentale di chimica fisica, mentre le ZnO NP sono state esaminate per una loro possibile applicazione tecnologica.

Il premio Semerano è un riconoscimento della Divisione di Chimica Fisica, che dal 2000 viene conferito alla miglior tesi di dottorato di ricerca in questo settore. L'argomento, che quest'anno mi ha consentito di vincere tale premio, riguarda lo sviluppo e la caratterizzazione di sistemi ibridi organici/inorganici nanostrutturati. In particolare, il progetto è stato suddiviso in due fasi principali. La prima si è concentrata sulla comprensione di come la modulazione dei parametri geometrici ed energetici potesse favorire un'organizzazione gerarchica di nanoparticelle rivestite di ossido di cerio (CeO₂ NP), con l'obiettivo di amplificarne le proprietà di fotoluminescenza. La seconda fase, invece, ha riguardato l'ottimizzazione di nanoparticelle di ossido di zinco dopate con fluoro (F/ZnO NP), finalizzate allo sviluppo di un sensore ottico avanzato. In tutti i casi si è adottato un approccio interdisciplinare, in cui aspetti di ricerca fondamentale e tecnologica si intrecciano in maniera concertata.

La formazione di strutture nanometriche ordinate di NP inorganiche in soluzione è un processo complesso a causa delle diverse forze in gioco. Un approccio pratico per maneggiare queste forze è l'utilizzo di una corona organica sulla superficie delle NP. Questo rivestimento è in grado di prevenire l'aggregazione disordinata, regolare i potenziali di

interazione interparticellari e controllare la struttura ordinata, grazie alla modulazione delle distanze tra nanoparticelle (NP) vicine. I potenziali di interazione considerati includono quelli attrattivi, come le forze di van der Waals e idrofobiche, e quelli repulsivi, come le forze elettrostatiche ed elastiche. Utilizzando la teoria XDLVO, considerando il caso più semplice di interazione fra due NP e combinando parametri sperimentali, estrapolati e teorici, è stato dimostrato che all'aumentare della lunghezza della catena alchilica delle molecole che ricoprono la superficie il minimo del potenziale di interazione si muove verso valori sempre più bassi e a una distanza superficie-superficie minore. Questo significa che le forze predominanti sono quelli di van der

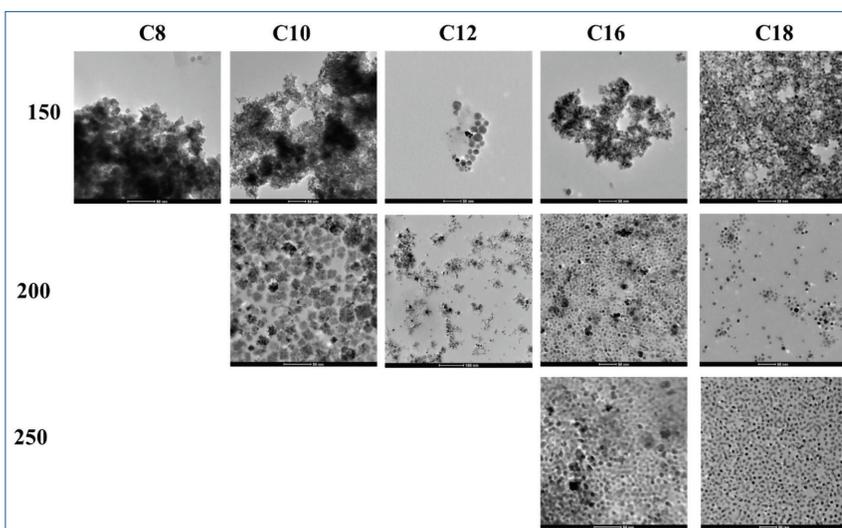


Fig. 1 - Immagini TEM di NP di CeO₂ rivestite da ammine primarie (scalebar 50 nm)

Waals e quella idrofobica. Partendo da questa considerazione e valutando i parametri sperimentali che possono essere modulati durante la sintesi e la successiva formazione di questi aggregati ordinati, ovvero il raggio del core inorganico, r_c , la lunghezza della catena alchilica, l_s , e la distanza fra due NP vicine, δ , sono state preparate NP di CeO_2 rivestite con ammine primarie di varia lunghezza della catena alchilica (da C8 a C18). Questo processo ha permesso di ottenere NP con dimensioni, morfologie e stati di aggregazione differenti. Di fatti, si è osservata una diminuzione di r_c , una migliore uniformità morfologica e una maggiore dispersione in soluzione all'aumentare della temperatura di sintesi e di l_s (Fig. 1).

Vista la forte tendenza all'aggregazione delle NP sintetizzate a 150 °C, si è deciso di funzionalizzare con acido oleico solo i sistemi sintetizzati a 200 e 250 °C. La funzionalizzazione dei sistemi sintetizzati a 200 °C con le ammine più corte, C10 e C12, ha portato alla formazione di aggregati disordinati dispersi in acqua. Con l'aumento di l_s , nei sistemi sintetizzati a 200 °C, l'ordine nell'aggregato aumenta, sebbene permanga una certa frazione di NP che si organizzano in modo disordinato. Inoltre, combinando l'aumento di l_s con una diminuzione di r_c , è stato possibile indurre un'organizzazione di tipo cubico a facce centrate (FCC) o una fase quasi-esagonale. Di particolare interesse sono risultati i sistemi ottenuti a partire da NP sintetizzate a 250 °C in presenza dell'ammina C18. In questo caso, al variare della concentrazione di NP utilizzata è stato possibile indurre una variazione strutturale, passando da una fase FCC (14 mM di NP, Fig. 2A) a una pseudo-esagonale (20 e 50 mM, Fig. 2B). È stato anche dimostrato che queste diverse organizzazioni interne inducono una diversa risposta ottica del sistema, che non dipende dalla concentrazione di NP, bensì dal tipo di ordine (Fig. 2C) [1].

Infine, mediante misure di SANS è stato possibile determinare δ , che è risultata essere di circa 3,5 nm; quindi, inferiore rispetto alla lunghezza di due

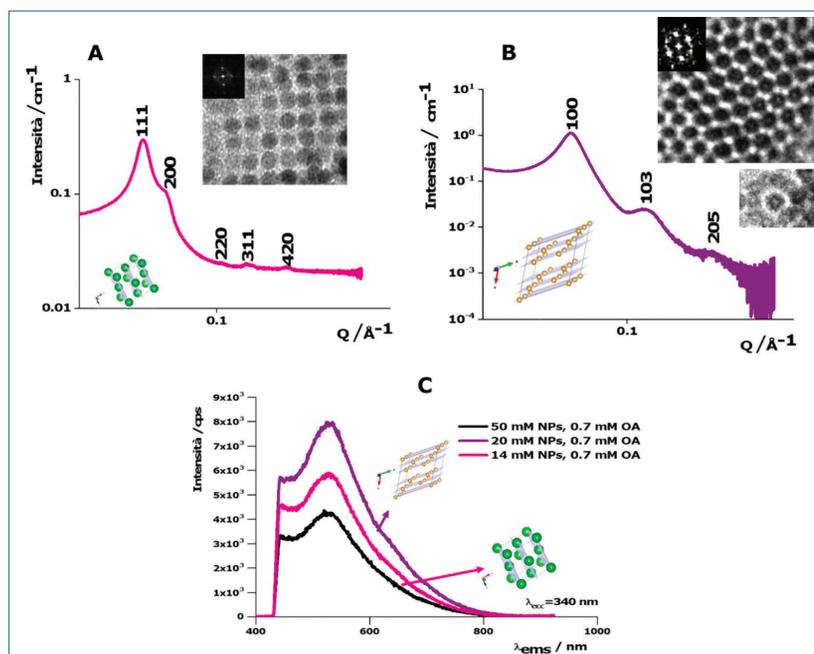


Fig. 2 - SAXS e Cryo-TEM di una fase FCC (A), di una fase quasi-esagonale (B), fotoluminescenza di strutture ordinate di CeO_2 NP (C) primarie (scalebar 50 nm)

catene C18. Ciò significa che è proprio questa penetrazione delle catene a stabilizzare l'organizzazione ordinata. Se, invece, δ si avvicina al valore teorico, come nel caso di una funzionalizzazione con oleato di sodio, non si ottengono più aggregati ordinati in soluzione, ma nanoparticelle singole incapsulate in un doppio strato anfifilico e piccoli aggregati funzionalizzati. Mentre nel primo caso le interazioni di van der Waals e idrofobiche predominavano, in questo caso sono le interazioni repulsive elettrostatiche a giocare un ruolo fondamentale. Questa diversa conformazione del sistema comporta una minore amplificazione dell'intensità di fotoluminescenza [1]. Tuttavia, le dimensioni ridotte del sistema funzionalizzato in acqua ne consentono l'utilizzo in ambito biomedico. A tal fine, è stata valutata la biocompatibilità su due linee cellulari, HaCaT e Balb/c-3T3, oltre alla capacità di ridurre la concentrazione delle specie reattive dell'ossigeno indotte dallo stress ossidativo [2].

Un'applicazione più tecnologica è stata investigata per le ZnO NP. In questo caso, si è ottimizzato il sistema al fine di adoperarlo come trasduttore nello sviluppo di un aptasensore ottico. Il trasduttore è la parte del sensore capace di convertire la ricognizione fra la biomolecola e l'analita in un se-

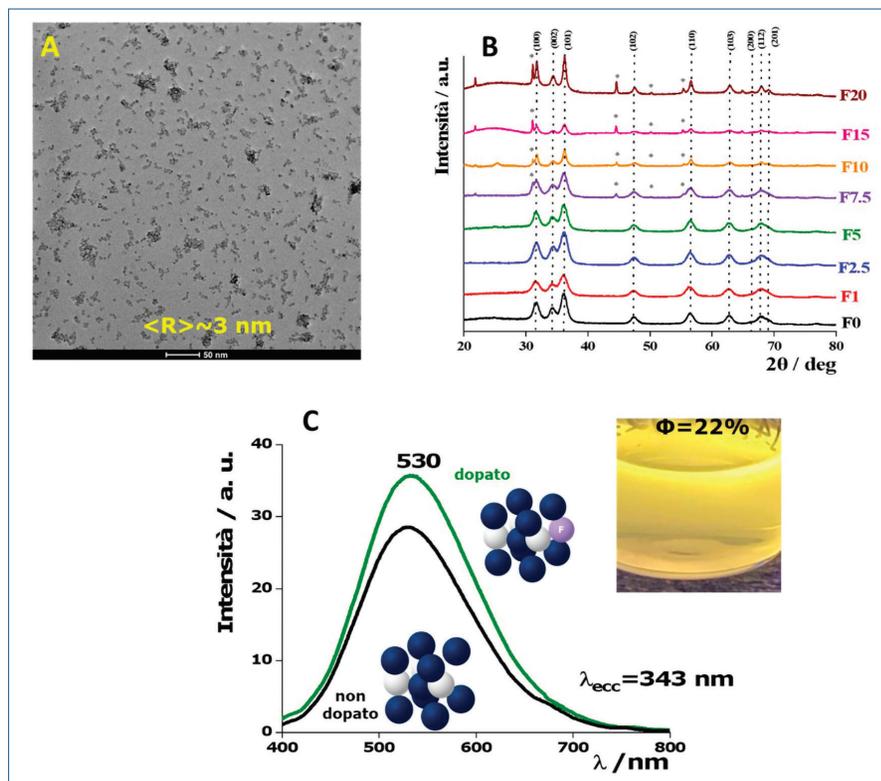


Fig. 3 - Immagine TEM (scalebar: 50 nm) (A), spettri XRD (B), spettri di fluorescenza (C) di NP di ZnO non dopato e dopatoprimerie (scalebar 50 nm)

gnale misurabile: in questo caso si volevano sfruttare le già buone proprietà ottiche delle ZnO NP, implementando l'intensità di fluorescenza dopandole con il fluoro. Al fine di comprendere la migliore concentrazione atomica di agente dopante capace di amplificare l'intensità di fluorescenza, sono state condotte sintesi a diversa concentrazione di agente dopante, dallo 0 al 20%at. In tutti i casi si sono ottenute NP cristalline di circa 3 nm di raggio (Fig. 3A); quindi, la presenza del fluoro non ha alterato la struttura cristallina di ZnO (Fig. 3B). Mediante misure di XPS si è determinata la concentrazione di F effettivamente presente nel cristallo, che varia da 0 a 1,5%at. fino a un massimo del 7%at. Tutte le NP presentano un assorbimento nella regione dell'UV, con un massimo che varia in funzione dello stato di aggregazione e della concentrazione di agente dopante del sistema in soluzione fra 332 e 343 nm. Maggiormente evidente, rispetto alla %at. di agente dopante, è l'andamento del *band gap*, che aumenta dal sistema non dopato a quello dopato con circa 1,5%at. di F, per poi diminuire nuovamente. Andamento analogo a quello che si os-

serva considerando l'intensità di fluorescenza e la corrispondente resa quantica relativa, che assume un valore massimo di circa il 22% per il campione con circa l'1,5%at (Fig. 3C) [3].

Dopo aver selezionato le NP con le migliori proprietà ottiche, è stato scelto il supporto (vetro o silicio) e sono state stabilite le condizioni di deposizione per ottenere un film omogeneo e sottile di NP di ZnO. La deposizione sul silicio porta alla formazione di due strati con spessore e rugosità differenti, mentre sul vetro si ottiene un unico strato sottile (~14 nm) e poco rugoso (~4 nm). Inoltre, sono stati ottimizzate la concentrazione delle NP da depositare e la velocità di rotazione nel processo di spin coating. Valutando un intervallo di concentrazione da 0,5 a 36 mg mL⁻¹ e velocità di rotazione da 1000

a 4000 rpm, si è dimostrato che il film migliore si ottiene adoperando alte concentrazioni di sospensione di NP e basse velocità di rotazione. Infine, sono state condotte delle prove preliminari di immobilizzazione di un aptamero specifico per il riconoscimento di batteri Gram (-), al fine di ottenere una nano-bio-interfaccia selettiva.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Gallucci *et al.*, *JCIS*, 2024, **659**, 926.
- [2] N. Gallucci *et al.*, *Nanomaterials*, 2021, **542**, 1.
- [3] N. Gallucci *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2024, **8**, 3973.

Nanosystems: Amplify their Fluorescence

In this work, we want to study how changing the inter- and intra-particle structure is possible to amplify the intrinsic properties of nanoparticles (NPs) and thus expand their fields of application. CeO₂ NPs were employed for a fundamental physicochemical study, while ZnO NPs were examined for their possible technological application.