

COMPITI E SUDDIVISIONE FONDI TRA LE UNITÀ DI RICERCA
prot. 2008JKBBK4

Coordinatore Scientifico	Giulio Nicola CERULLO
Ateneo	Politecnico di MILANO
Titolo della Ricerca	Studio di processi ultraveloci fotoindotti intra- ed inter-molecolari in fotosensori naturali ed artificiali
Finanziamento assegnato	Euro 116.555
Durata	24 Mesi

Obiettivo della Ricerca (come da progetto presentato)

L'obiettivo principale di questo progetto di ricerca è decifrare, combinando sforzi sperimentali e computazionali, la dinamica temporale degli eventi primari che stanno alla base dell'immagazzinamento dell'energia luminosa in fotorecettori biologici e artificiali. Per il nostro studio prenderemo in esame i seguenti sistemi:

- i) la rodopsina, in cui l'immagazzinamento dell'energia avviene mediante una reazione ultraveloce di isomerizzazione cis-trans;
- ii) fotorecettori organici artificiali, costituiti da molecole sia miscelate che legate in modo covalente, nei quali l'energia viene immagazzinata tramite un trasferimento unidirezionale di elettroni.

Una caratteristica che accomuna questi sistemi è l'estrema rapidità dell'evento fotoindotto primario, che mette alla prova sia la risoluzione temporale degli spettrometri a femtosecondi convenzionali, sia la capacità a livello teorico di fornire una descrizione quantitativa delle dinamiche.

Per raggiungere l'ambizioso obiettivo di questo progetto, i proponenti conterranno sulla combinazione di competenze complementari, nelle quali hanno raggiunto risultati allo stato dell'arte, e che saranno ulteriormente sviluppate nel corso del progetto:

- 1) spettroscopia ottica ultraveloce con risoluzione temporale estrema e ampia accordabilità spettrale;
- 2) tecniche avanzate di calcolo per ottenere una modellizzazione realistica delle dinamiche fotoindotte, attraverso la combinazione di meccanica quantistica e dinamiche molecolari;
- 3) sintesi di materiali organici avanzati per l'applicazione ai fotorivelatori artificiali.

Questo obiettivo generale sarà raggiunto attraverso cinque fasi, ciascuna corrispondente a una specifica milestone del progetto:

1. Sviluppo di un sistema spettroscopico ultraveloce che combini risoluzione temporale estrema (10-20 fs) e ampia accordabilità spettrale (500-1600 nm)
2. Sviluppo di strumenti di calcolo avanzati per la simulazione di dinamiche fotoindotte ultraveloci
3. Sviluppo di fotorivelatori basati su materiali organici innovativi
4. Descrizione atomistica sulla scala temporale dei femtosecondi delle dinamiche strutturali e delle proprietà spettroscopiche transienti che stanno alla base della disattivazione del retinale e della fotoisomerizzazione nella rodopsina
5. Descrizione atomistica sulla scala temporale dai picosecondi ai femtosecondi delle dinamiche strutturali alla base della iniezione di carica, del trasferimento di carica/energia, e della diffusione degli eccitoni in nuovi materiali organici artificiali per la fotorivelazione

I benefici attesi dal nostro progetto sono di due tipi:

- (i) fornire una comprensione di base dei meccanismi fondamentali che regolano la trasduzione del segnale luminoso nei sistemi fotoattivi, e del modo con cui la natura ha ingegnerizzato tali sistemi per ottenere efficienze molto elevate;
- (ii) comprendere i principi di funzionamento di nuovi materiali molecolari organici fotosensibili e fornire linee guida per il progetto di fotosensori organici con caratteristiche ottimizzate.

Le tre unità di ricerca coinvolte nel progetto dispongono già dell'esperienza e della maggior parte degli strumenti sperimentali e numerici per svolgere gli studi previsti. In particolare l'Unità 1 ha avuto un ruolo guida a livello internazionale nello sviluppo di impulsi di luce della durata di pochi cicli ottici fa. Amplificatori Ottici Parametrici e nella loro applicazione a spettroscopia ultraveloce con risoluzione temporale spinta; l'Unità 2 ha sviluppato strumenti teorici/computazionali per studiare problemi di fotofisica/fotochimica molecolare; l'Unità 3 combina conoscenze teoriche con la capacità di sintetizzare nuovi materiali avanzati per applicazioni come fotorivelatori organici.

Stato dell'arte nel campo (come da progetto presentato)

La luce solare è la forma più abbondante di energia sulla terra. Molti sistemi biologici complessi assorbono tale energia e la utilizzano per compiere diverse funzioni. In tutti questi sistemi, gli eventi primari che danno luogo alla trasduzione e all'immagazzinamento dell'energia luminosa sono ultraveloci [1-3]. Questi processi, quali traslazione o rotazione di una parte di una molecola, trasporto di energia o carica, formazione o rottura di un legame chimico, avvengono su scale temporali che vanno da 10^{-14} a 10^{-13} s, che sono le scale di tempo caratteristiche del moto dei nuclei su distanze interatomiche, cioè delle vibrazioni molecolari [4]. La velocità di questi processi elementari è strettamente legata alla loro efficienza ed è il risultato dell'evoluzione, che consente ad alcune biomolecole di convertire energia da una forma all'altra senza dissipazione nell'ambiente circostante [5]. Esempi di questi processi ultraveloci fotoindotti sono la trasduzione visuale nelle rodopsine e i trasferimenti di energia fra cromofori differenti nel processo fotosintetico della cattura della luce. Discutiamo brevemente il caso della rodopsina, che è rilevante per questo progetto. Lo studio del meccanismo della fotoisomerizzazione cis-trans e del trasferimento intramolecolare di carica che dà luogo all'eccitazione visuale, ha affascinato sia i teorici sia gli sperimentali da quando Wald e Yoshizawa per la prima volta hanno mostrato che la conversione del retinale 11-cis alla sua forma all-trans è l'evento fotochimico primario della visione [6]. L'elevata efficienza quantica del processo (0.65, [7]), la formazione ultrarapida del fotoprodotto (200 fs) [8, 9] e l'immagazzinamento efficiente di energia nella batorodopsina [10] indicano un fotoprocesso che è paradossalmente veloce ed efficiente ma unidirezionale. La comprensione del meccanismo molecolare di questa reazione ultraveloce di conversione interna è tuttora ancora parziale.

Attualmente è in corso una intensa attività di ricerca avente lo scopo di sviluppare materiali molecolari fotosensibili artificiali, potenzialmente in grado di riprodurre l'efficienza dei fotorecettori naturali [11-14]. Anche per questi sistemi i processi primari che danno luogo all'immagazzinamento dell'energia luminosa sono ultraveloci [15]. Un esempio classico di questi materiali sono composti di polimeri coniugati e fullereni (C60). In tali sistemi, dopo l'assorbimento della luce da parte del polimero si assiste a un trasferimento ultraveloce di elettroni verso i fullereni. Questo processo è estremamente veloce mentre il processo inverso è pesantemente

ostacolato, dando dunque origine a stati metastabili con tempi di vita dell'ordine dei microsecondi. Per il caso del poly-p-phenylenevinilene (PPV) miscelato a fullerene (C60), la dinamica del trasferimento di carica è stata misurata per la prima volta dall'Unità 1 di questo progetto [15].

Poiché le scale di tempo per questi processi primari sono estremamente brevi, gli eventi che governano la conversione e l'immagazzinamento dell'energia luminosa, l'innesco del ciclo fotoindotto e il trasferimento di carica sono ancora oscuri. La comprensione dei principi che stanno alla base di questi processi costituisce una sfida sia dal punto di vista sperimentale che da quello teorico.

La spettroscopia ottica ultraveloce è uno strumento unico per lo studio della dinamica di processi ultrarapidi in molecole. L'esperimento risolto in tempo fondamentale è il cosiddetto "pump-probe" [16]. Questa tecnica prevede che un primo impulso di luce ultrabreve, il cosiddetto impulso di "pump", inneschi un processo fotoindotto; la successiva evoluzione del sistema è studiata misurando la variazione di trasmissione (trasmissione differenziale, $\Delta T/T$) di un debole impulso di "probe" opportunamente ritardato. La risoluzione temporale dell'esperimento è determinata dalla durata degli impulsi di pump e di probe, così che sono necessari impulsi molto brevi per osservare processi veloci. Inoltre, la necessità di eccitare un sistema in risonanza e sondare transizioni ottiche a differenti frequenze richiede

La generazione di impulsi di luce accordabili della durata di pochi cicli ottici è un compito non semplice. Le sorgenti convenzionali di impulsi ultrabrevi producono impulsi relativamente lunghi (circa 100 fs) e ad una lunghezza d'onda fissa. E' tuttavia possibile accorciare considerevolmente la loro durata e allargare il loro intervallo di accordabilità usando effetti ottici non lineari, per generare impulsi di luce con durata che si avvicinano al valore minimostabilito dal periodo di oscillazione della luce (da 2 fs nel visibile a 5 fs nel vicino infrarosso). Gli strumenti più efficaci per la generazione di impulsi ultrabrevi accordabili sono gli Amplificatori Ottici Parametrici (OPA) [18]. In un OPA un debole impulso di "seme" a larga banda viene amplificato di molti ordini di grandezza in un cristallo non-lineare del secondo ordine. Con un opportuno progetto, la condizione di "phase-matching" tra le onde interagenti può essere soddisfatta su un intervallo esteso di frequenze, consentendo l'amplificazione di bande molto larghe. Tali impulsi a larga banda possono poi essere compressi alla durata minima consentita dalla loro banda (la cosiddetta durata limitata per trasformata) tramite opportune linee di ritardo dispersive. Usando OPA a larga banda in combinazione con compressori, si possono ottenere impulsi della durata di pochi cicli ottici accordabili in un ampio intervallo spettrale [19, 20]. L'Unità 1 ha avuto un ruolo leader a livello mondiale nello sviluppo di OPA a larga banda, dimostrando impulsi di luce con durata da 5 fs nel visibile a 10 fs nel vicino infrarosso [21, 22].

La figura 1 mostra alcuni spettri a banda larga ottenuti da veri OPA; i corrispondenti impulsi, mostrati anch'essi in Figura 1, hanno durate di 5.7 e 8.5 fs, corrispondenti a 2-3 cicli ottici della portante. Di seguito, forniremo due esempi di risultati sperimentali ottenuti dall'Unità 1, particolarmente rilevanti per questo progetto e che ne dimostrano le capacità sperimentali.

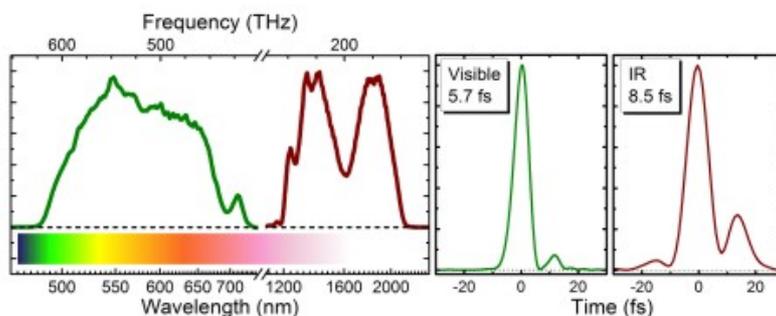


Figura 1: spettri ottenuti da differenti OPA a banda larga e corrispondenti durate degli impulsi.

La figura 2 mostra la dinamica di fotoisomerizzazione della rodopsina bovina, eccitata da impulsi di durata di 15 fs accordati a 500 nm, sul picco di assorbimento del cromoforo, e sondata con impulsi da 6 fs nella regione spettrale da 500 a 700 nm. L'effetto più interessante che ci mostra il segnale di $\Delta T/T$ è la formazione di un assorbimento fotoindotto (PA) che ha il suo picco a 570 nm e che si forma circa 200 fs dopo l'eccitazione. Poiché il picco di assorbimento del fotoprodotto è spostato verso il rosso di circa 50 nm rispetto al reagente, è naturale assegnare questa banda di PA alla nascita del fotoprodotto. Questa misura consente perciò di determinare quanto tempo occorre al pacchetto, preparato dall'impulso di pompa ultrabreve sullo stato eccitato del reagente 11-cis, per raggiungere il fondo dello stato fondamentale del fotoprodotto trans. Questa rappresenta una informazione importante, ancorché parziale, sul processo di isomerizzazione fotoindotta nella rodopsina.

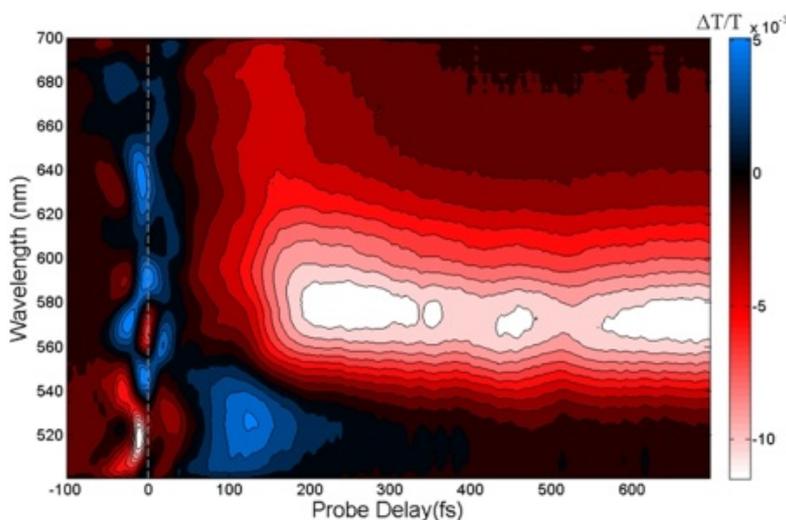


Figura 2: dinamica di fotoisomerizzazione della rodopsina bovina, eccitata da impulsi di durata di 15 fs accordati a 500 nm e sondata con impulsi da 6 fs nel visibile.

La figura 3 mostra le dinamiche del segnale fotoindotto $\Delta T/T$ in un film sottile con una miscela di molecole di PPV e C60 [15]. In virtù della fotoeccitazione del polimero mediante un impulso ultrabreve di pompa, si genera un eccitone di singoletto (una coppia correlata elettrone-lacuna); si verifica poi un rapido trasferimento di elettroni verso il fullerene, lasciando dunque la catena polimerica in uno stato carico positivamente, noto come polarone. La dinamica di questo processo può essere studiata mediante il nostro apparato sperimentale. Nei primi istanti successivi all'eccitazione, il segnale $\Delta T/T$ è positivo ed è dovuto

all'emissione stimolata (SE) dal primo stato eccitonico del PPV. Il segnale di SE decade rapidamente e dà origine, dopo circa 100 fs, a un segnale di PA assegnato allo stato carico del polimero. L'evoluzione temporale dello spettro differenziale $\Delta T/T$ ricalca il processo di trasferimento di carica. La sua dinamica è chiaramente evidenziata nella traccia $\Delta T/T$ alla lunghezza d'onda di probe di 620 nm mostrata nella figura 3(b). Un'interpolazione esponenziale del segnale di PA rivela che il processo di trasferimento dell'elettrone ha una costante di tempo di 57 fs.

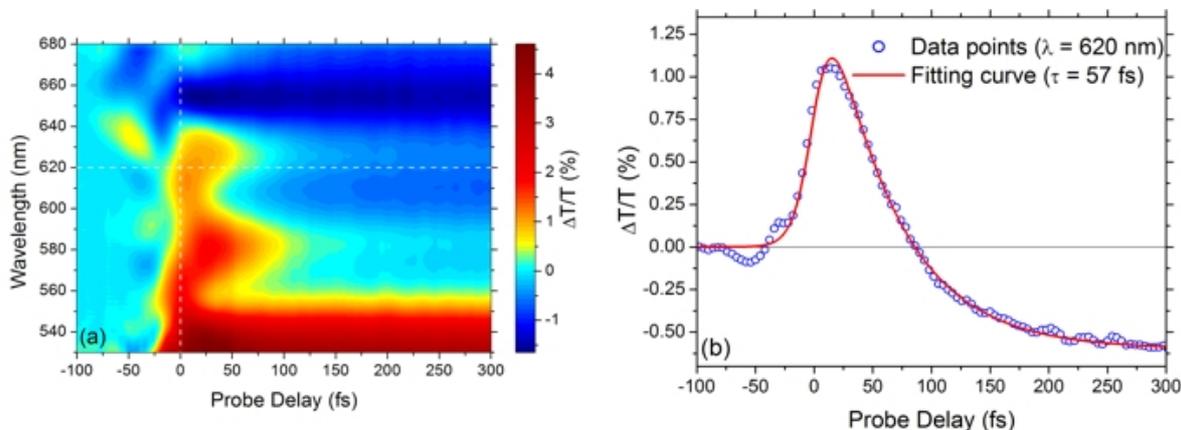


Figura 3: (a) spettro di $\Delta T/T$ della miscela di PPV e C60 in seguito a un'eccitazione ultrabreve nella regione spettrale del visibile. (b) Dinamica alla lunghezza d'onda di 620 nm.

L'abilità di effettuare misure con questa risoluzione temporale può essere oggi affiancata da strumenti di calcolo altrettanto avanzati. Lo studio teorico di conversioni interne ultraveloci richiede la descrizione della dinamica elettronica e nucleare che è capace di produrre tali processi reattivi e l'analisi dell'incrocio fra stati elettronici. Infatti, è stato ormai ampiamente accettato che queste intersezioni coniche costituiscono una parte critica della fotofisica dei cromofori organici [23, 24]. Questo comporta l'uso di appropriati metodi quanto meccanici (QM) per descriverli. Inoltre, per ottenere una corrispondenza quantitativa e credibile fra risultati sperimentali e computazionali, si richiede un appropriato e accurato modello QM multidimensionale per descrivere le complesse architetture molecolari fotoeccitate. Da questo punto di vista, combinare la dinamica molecolare su stato eccitato alla QM costituisce lo sforzo principale della ricerca attuale in questo campo. Il ben noto e diffuso metodo Car-Parinello per lo studio delle dinamiche molecolari (MD), che consente un approccio QM-MD, si basa sulla trasformata di Fourier discreta e sulla dinamica classica, e dunque non può essere usato per descrivere processi che coinvolgono lo stato eccitato o l'intersezione di superfici di potenziale. Perciò è necessario trovare nuovi metodi per lo studio dello stato eccitato da associare a metodi MD non adiabatici, per permettere la simulazione con materiali molecolari che manifestano reattività alla luce. Recentemente, si sono compiuti passi avanti combinando metodi QM multi-reference perturbativi (CASPT2//CASSCF) alla meccanica molecolare (MM), consentendo così una descrizione quantitativa della fotofisica dei fotorecettori della visione [25, 26]. L'attività di ricerca dell'Unità 2 ha prodotto importanti contributi sia nello sviluppo sia nell'applicazione di strumenti teorici e numerici a problemi di fotofisica molecolare come la fotoisomerizzazione di catene polimeriche in diversi ambienti, compreso quello proteico [24-26]. Finora, però, ci si è limitati a descrivere questi processi come cammini a minima energia o, al più, singole traiettorie in condizioni non realistiche (ad esempio a 0 K) [27, 28]. Non sono perciò ancora disponibili descrizioni quantitative delle proprietà spettroscopiche transienti; a tale scopo sono richieste dinamiche non-adiabatiche statisticamente significative. La comprensione dettagliata dei fattori che regolano l'efficienza dei processi primari nei fotorecettori organici è un prerequisito per poterne progettare di nuovi. Una descrizione numerica adeguata richiede la stima dei fattori intra ed intermolecolari che governano l'efficienza di questi processi. Gli accoppiamenti elettronici intermolecolari e i riarrangiamenti nucleari intramolecolari sono ingredienti chiave per descrivere il trasporto di carica nell'ambito di un meccanismo di salto non-adiabatico [29-31]. Attualmente questi effetti possono essere determinati mediante simulazioni QM su sistemi molecolari molto estesi [32]. Tuttavia, bisognerebbe anche considerare la modulazione degli accoppiamenti intermolecolari indotta dall'agitazione termica [33, 34]. La diffusione dei portatori di carica e degli eccitoni può essere simulata con metodi di cinetica Monte Carlo [34-36], che riproducono l'evoluzione temporale dei portatori di carica nel materiale e che portano in ultima analisi alla previsione della mobilità delle cariche. Alcuni strumenti computazionali per la simulazione di processi intra e intermolecolari sono stati sviluppati dalle Unità 2 e 3, e successivamente utilizzati per lo studio dell'efficienza di memorie resistive organiche recentemente realizzate [37]; tali strumenti sono attualmente in estensione per lo studio di processi intermolecolari di natura più generale.

1. T. Kobayashi, T. Saito, and H. Ohtani, *Nature* 414, 531 (2001).
2. G. Cerullo, D. Polli, G. Lanzani, S. De Silvestri, H. Hashimoto, and R.J. Cogdell, *Science* 298, 2395 (2002).
3. G.S. Engel et al., *Nature* 446, 782 (2007).
4. A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104, 5660 (2000).
5. P.M. Champion, *Science* 310, 980 (2005).
6. A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104, 5660 (2000).
7. T. Yoshizawa and G. Wald, *Nature* 197, 1279 (1963).
8. J. E. Kim, M. J. Tauber and R.A. Mathies, *Biochemistry* 40, 13774 (2001).
9. R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies and C.V. Shank, *Science* 254, 412 (1991).
10. Q. Wang, R.W. Schoenlein, L.A. Peteanu, R.A. Mathies and C.V. Shank, *Science* 266, 422 (1994).
11. G. A. Schick, T. M. Cooper, R. A. Holloway, L. P. Murray and R. R. Birge, *Biochemistry* 26, 2556 (1987)
12. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Science* 258, 1474 (1992).
13. G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.* 4, 864 (2005).
14. Y. Kim et al., *Nat. Mater.* 5, 197 (2006).
15. E. Peeters et al., *J. Phys. Chem. B* 104, 10174 (2000).
16. Ch. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J.C. Hummelen, and S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* 340, 232 (2001).
17. S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1995.
18. C. Manzoni, D. Polli, G. Cerullo, *Rev. Sci. Instrum.* 77, 023103 (2006).
19. G. Cerullo, S. De Silvestri, *Rev. Sci. Instrum.* 74, 1 (2003).
20. G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, and S. De Silvestri, *Opt. Lett.* 23, 1283 (1998).
21. A. Baltuska, T. Fuji, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* 27, 306 (2002).
22. M. Zavelani-Rossi et al., *Opt. Lett.* 26, 1155 (2001).
23. D. Brida et al., *Opt. Lett.* 33, 741-743 (2008)
24. M. Baer, *Beyond Born-Oppenheimer: Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2006.
25. M. A. Robb, M. Garavelli, M. Olivucci, F. Bernardi, *Rev. Comp. Chem.* 15, 87 (2000).
26. A. Migani, A. Sinicropi, N. Ferre, A. Cembran, M. Garavelli, M. Olivucci, *Faraday Discuss.* 127, 179 (2004).
27. P. Altioe, M. Stenta, A. Bottoni, M. Garavelli, *Theor. Chem. Acc.* 2007, 118, 219.
28. L. M. Frutos, T. Andruniow, F. Santoro, N. Ferre, M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104, 7764 (2007).
29. T. Andruniow, N. Ferré, M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 101, 17908 (2004).
30. R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24, 966-978 (1956).
31. J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 64, 4860-4867 (1976).
32. J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* 104, 4971-5003 (2004).
33. H. Qian, F. Negri, C. Wang, Z. Wang *J. Am. Chem. Soc.* 130, 17970 (2008).

34. A. Troisi, G. Orlandi, *J. Phys. Chem. A* 110, 4065 (2006).
35. A. Troisi, *Adv. Mater.* 19, 2000 (2007).
36. X. Yang, L. Wang, C. Wang, W. Long, Z. Shuai, *Chem. Mat.* 20, 3205 (2008).
37. S. Athanasopoulos et al., *Nano Lett.* 7, 1785 (2007).
38. D. Fazzi, C. Castiglioni, F. Negri, C. Bertarelli, A. Famulari, S. Valdo Meille, G. Zerbi, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 18628-18637.

Criteri di verificabilità (come da progetto presentato)

I risultati principali del progetto, che fungeranno anche da criteri per valutarne il successo, sono rappresentati dalle Milestones:

M1. Sviluppo di un sistema di spettroscopia ultraveloce che combini risoluzione temporale estrema (10-20 fs) con copertura spettrale molto estesa (500-1600 nm) (Mese 12)

M2. Sviluppo di strumenti computazionali avanzati per lo studio di dinamiche molecolari ultraveloci fotoindotte (Mese 18)

M3. Sviluppo di sistemi donore-accettore innovativi e di molecole policoniugate con funzionalizzazione covalente, per lo studio di processi molecolari fotoattivati (Mese 12)

M4. Descrizione atomistica sulla scala dei tempi dei femtosecondi della dinamica strutturale e delle proprietà spettroscopiche transienti alla base della disattivazione del retinale e della fotoisomerizzazione della rodopsina. (Mese 24)

M5. Descrizione atomistica sulla scala dei tempi dei femtosecondi-picosecondi della dinamica strutturale alla base dell'iniezione di carica, il trasferimento e il trasporto di carica/energia, e la diffusione degli eccitoni in nuovi materiali organici artificiali per la fotorivelazione (Mese 24).

Ulteriori criteri per la valutazione dei risultati raggiunti sono legati alla disseminazione, in particolare:

- pubblicazione dei risultati su riviste internazionali ad alto impatto

- presentazione dei risultati a conferenze internazionali nei settori della fisica, della chimica e della scienza dei materiali.

Elenco delle Unità di Ricerca

Sede dell'Unità	Politecnico di MILANO
Responsabile Scientifico	Giulio Nicola CERULLO
Finanziamento assegnato	Euro 50.150

Compito dell'Unità (come da progetto presentato)

L'Unità 1 è responsabile dello sviluppo degli strumenti sperimentali per gli studi risolti in tempo e dell'esecuzione degli esperimenti di pump-probe su fotorecettori biologici ed artificiali.

Con riferimento alla struttura descritta nel modello A, l'attività di ricerca dell'Unità 1 riguarderà tre dei sei Work-Packages (WP) del progetto, ovvero:

WP1: Nuovi strumenti sperimentali per la spettroscopia ultraveloce.

WP4: Processi di isomerizzazione ultraveloci nelle rodopsine.

WP5: processi ultraveloci di trasferimento di energia/carica in fotorecettori artificiali.

Nel seguito daremo una descrizione dettagliata del contributo dell'Unità 1 ai WP sopra elencati.

WP1: Nuovi strumenti sperimentali per la spettroscopia ultraveloce.

Questo WP svilupperà nuovi strumenti sperimentali che estenderanno le capacità dell'Unità 1 di monitorare la dinamica di processi ultraveloci fotoindotti in molecole organiche. Alla fine di questo WP l'Unità 1 disporrà di un sistema sperimentale con una combinazione unica a livello mondiale di elevatissima risoluzione temporale (inferiore a 10 fs) ed accordabilità indipendente degli impulsi di pump e di probe su un ampio intervallo di frequenze (da 500 a 1700 nm).

TI.1. Amplificatori Ottici Parametrici per la generazione di impulsi accordabili della durata di pochi cicli ottici (Unità 1, mesi 1-8)

In questo Task estenderemo la tecnica di generazione di impulsi della durata di pochi cicli ottici tramite OPA all'intervallo spettrale del vicino infrarosso (1-1.7 micron). Per ottenere phase matching a larga banda in un OPA, occorre soddisfare la condizione di adattamento delle velocità di gruppo tra segnale ed idler. Ciò avviene nel cosiddetto OPA non collineare (NOPA) nel quale la velocità di gruppo del segnale è uguale alla proiezione della velocità di gruppo dell'idler lungo la direzione del segnale. Per ottenere questa condizione nell'infrarosso, occorre scegliere opportuni cristalli non lineari, quali il tantalato di litio stechiometrico con poling periodico (PPSLT). In lavori precedenti abbiamo dimostrato un NOPA nel vicino infrarosso basato sul PPSLT, in grado di generare impulsi con spettro che si estende da 1 a 1.6 micron. In questo Task tali impulsi saranno compressi tramite un sistema ottico adattivo basato su uno specchio deformabile. Lo specchio verrà posto nel piano di Fourier di un sistema di pulse shaping 4f a dispersione nulla, formato da un reticolo di diffrazione ed uno specchio sferico. Ci attendiamo di comprimere gli impulsi ad una durata inferiore a 10 fs, limitata per trasformata di Fourier. Il NOPA nel vicino infrarosso verrà sincronizzato con un NOPA nel visibile, per consentire una spettroscopia di pump-probe a due colori con la combinazione, mai ottenuta prima, di ampia accordabilità spettrale (da 0.5 a 1.6 micron) e risoluzione temporale inferiore a 10 fs.

TI.2 Spettroscopia risolta in tempo con rivelazione a larga banda (Unità 1, mesi 5-12).

In questo Task l'Unità 1 svilupperà un apparato sperimentale che consenta di misurare una sequenza di spettri di $\Delta T/T$ su un ampio intervallo spettrale, con accordabilità dal visibile (500 nm) al vicino infrarosso (1.7 micron) con elevata sensibilità ($\Delta T/T < 10^{-4}$) e risoluzione temporale inferiore a 10 fs. La rivelazione simultanea di tutte le lunghezze d'onda dell'impulso di probe a larga banda è il requisito fondamentale per ottenere una completa descrizione dell'evoluzione dello stato eccitato sia in tempo sia in energia.

Un sistema di acquisizione a larga banda si basa su un Analizzatore Ottico Multicanale (OMA), cioè un array lineare di rivelatori sul quale viene disperso lo spettro del probe, così che ogni pixel corrisponde ad una lunghezza d'onda del probe. Modulando gli impulsi di pompa con un chopper meccanico ed acquisendo in modo sincrono gli spettri del probe con e senza l'impulso di pump, si può ottenere uno spettro di $\Delta T/T$ ad un dato ritardo. Per raggiungere una sensibilità elevata occorre un OMA in grado di acquisire spettri e trasferirli al computer con velocità sufficiente. Recenti sviluppi tecnologici hanno reso commercialmente disponibili OMA che

possono acquisire e trasferire al computer spettri fino alla piena frequenza di ripetizione del laser di 1 kHz. In questo Task, l'Unità 1 svilupperà un sistema di rivelazione a larga banda nel vicino infrarosso (1-1.7 micron) comprando un opportuno OMA ad InGaAs con elettronica veloce e sviluppando un software dedicato per l'acquisizione delle mappe di $\Delta T/T$ ed un hardware per la sincronizzazione del chopper con il laser e con l'OMA.

WP4: Processi di isomerizzazione ultraveloci nelle rodopsine.

Scopo di questo WP è la combinazione di misure sperimentali e modellazione numerica per ottenere una descrizione completa a livello molecolare del meccanismo di isomerizzazione della rodopsina, al fine di comprendere le ragioni della sua elevatissima efficienza. Gli esperimenti seguiranno il moto del pacchetto d'onda attraverso l'intersezione conica tra lo stato eccitato del reagente e lo stato fondamentale del fotoprodotto, mentre i calcoli numerici avranno l'obiettivo di riprodurre con un elevato grado di accuratezza sia la dinamica molecolare sia le osservabili sperimentali. L'Unità 1 sarà responsabile dell'attività sperimentale.

T4.1: Studio sperimentale con la spettroscopia ultraveloce (Unità 1, mesi 7-18)

Usando l'apparato per spettroscopia risolta in tempo dalle caratteristiche uniche sviluppato nel WP1, l'Unità 1 svolgerà uno studio sperimentale della dinamica di isomerizzazione di molecole di rodopsina. Vogliamo studiare le seguenti molecole: rodopsina nativa bovina; rodopsina modificata con deuteroazione del retinale nelle posizioni C11 e C12; isorodopsina, che è un analogo con un retinale 9-cis.

Lo scopo di questi esperimenti sarà di seguire l'evoluzione dettagliata della reazione di conversione interna nelle rodopsine combinando elevatissima risoluzione temporale con ampia copertura spettrale. Questo ci consentirà di mappare il moto del pacchetto d'onda sulla superficie di energia potenziale dello stato eccitato del reagente, fino a che raggiunge l'intersezione conica e salta sullo stato fondamentale "caldo" del fotoprodotto. Per comprendere i requisiti sperimentali per questo studio, in figura 1 mostriamo le superfici di energia potenziale degli stati fondamentale ed eccitato della rodopsina in funzione della coordinata di isomerizzazione (angolo torsionale attorno al legame 11-12 del Carbonio).

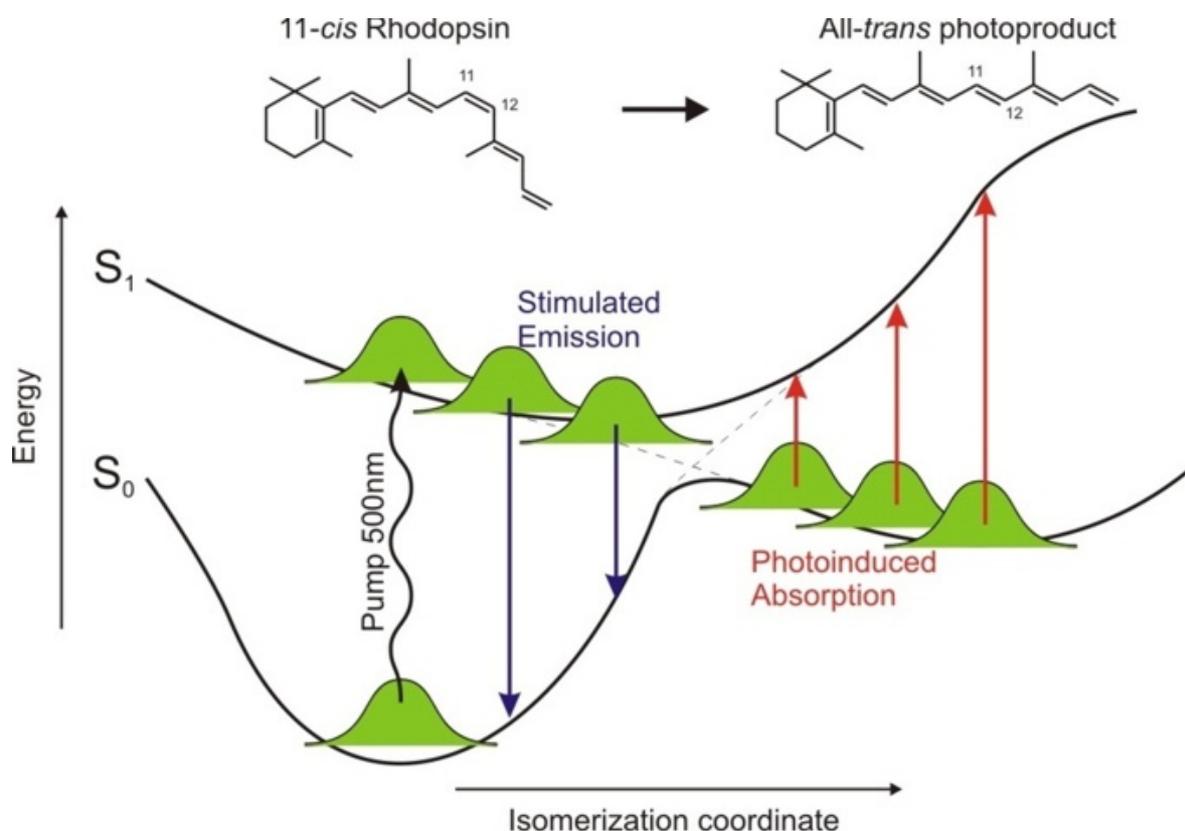


Figura 1: disegno delle superfici di energia potenziale degli stati fondamentale ed eccitato della rodopsina in funzione della coordinata di isomerizzazione.

A seguito dell'eccitazione con un impulso breve di pompa, circa il 65% delle molecole seguiranno una traiettoria reattiva verso lo stato fondamentale del fotoprodotto fotorodopsina. Mentre il pacchetto d'onda nello stato eccitato del reagente scivola verso la intersezione conica la sua emissione stimolata si sposta progressivamente verso il rosso. A seguito del "salto" nello stato fondamentale del fotoprodotto, ci si aspetta un nuovo segnale di assorbimento fotoindotto, che dovrebbe rapidamente spostarsi nel blu mentre il pacchetto rilassa verso il fondo della buca di potenziale. Precedenti risultati sperimentali mostrano che l'intera dinamica è completa in circa 200 fs. Per poter seguire una dinamica così complessa è necessario avere impulsi di pompa molto brevi (circa 10 fs) sincronizzati con impulsi di probe, anch'essi della durata di 10 fs, con ampia accordabilità dal visibile al vicino infrarosso. L'unità 1 possiede già la parte visibile di tale apparato sperimentale e svilupperà ulteriormente la parte infrarossa nel corso del progetto. Gli esperimenti verranno svolti prima su rodopsina nativa estratta da retine bovine e successivamente su molecole analoghe modificate come l'isorodopsina (che ha un retinale 9-cis) e la rodopsina deuteroata. Il confronto delle dinamiche di isomerizzazione in queste molecole consentirà una nuova comprensione del meccanismo di isomerizzazione e delle ragioni della sua efficienza. Gli esperimenti sono tecnicamente molto difficili perché l'isomerizzazione è irreversibile ex-vivo e pertanto il campione degrada durante l'esperimento, richiedendo un flusso continuo per rinnovare il campione e livelli di eccitazione molto bassi per evitare la saturazione della conversione durante l'illuminazione laser.

WP5: processi ultraveloci di trasferimento di energia/carica in fotorecettori artificiali.

Lo scopo di questo WP è combinare misure sperimentali e modellazione numerica per comprendere gli eventi primari che stanno alla base della trasduzione dell'energia luminosa in fotorivelatori artificiali organici. Studieremo due tipi di sistemi: blends di molecole assorbtrici di luce con molecole in grado di accettare la carica (eterogiunzioni di bulk) e sistemi donore-accettore legati covalentemente (i cosiddetti sistemi a diade o a doppio cavo). L'Unità 1 sarà responsabile della parte sperimentale di questo lavoro.

T5.1: studio sperimentale con la spettroscopia ultraveloce (Unità 1, mesi 13-24)

In questo Task l'Unità 1 svolgerà esperimenti di pump-probe con risoluzione temporale inferiore a 10 fs e ampia copertura spettrale sui materiali organici innovativi per fotosensori artificiali sviluppati dall'Unità 3. Verranno investigati due tipi di sistemi: blends di molecole assorbtrici di luce con molecole in grado di accettare la

carica (eterogiunzioni di bulk) e sistemi donore-accettore legati covalentemente (i cosiddetti sistemi a diade o a doppio cavo). Verranno svolti esperimenti su film sottili e la dinamica fotoindotta verrà confrontata con quella misurata su film con solo la molecola assorbitrice di luce. A seguito dell'assorbimento di luce, in tali sistemi possono avere luogo diversi processi sulla scala dei tempi inferiore a 100 fs: i) dissociazione dell'eccitone per trasferimento di elettrone o lacuna da una specie all'altra; ii) salto dell'energia lungo la catena seguito dal trasferimento di carica ad un opportuno sito; iii) trasferimento risonante di energia alla Foerster (FRET) tra diverse specie; iv) FRET seguito da trasferimento di elettrone/lacuna. La osservazione diretta e la discriminazione di questi processi è complicata dalla loro natura ultraveloce che richiede l'elevata risoluzione temporale del nostro strumento. L'interpretazione dei risultati sperimentali è ulteriormente complicata dalla sovrapposizione di differenti bande fotoindotte, il che richiede un'ampia accordabilità spettrale nel visibile e nell'infrarosso. I risultati sperimentali verranno confrontati con le simulazioni numeriche per ottenere una completa comprensione dei processi dinamici che avvengono in tali fotosensori artificiali e derivare linee guida per il progetto di sistemi molecolari ottimizzati.

Seguiremo il progresso dell'attività e la indirizzeremo verso gli obiettivi pianificati basandoci sulle seguenti Milestones:

M1. Sviluppo di un sistema di spettroscopia ultraveloce che combini risoluzione temporale estrema (10-20 fs) con copertura spettrale molto estesa (500-1600 nm) (Mese 12)

M4. Descrizione atomistica sulla scala dei tempi dei femtosecondi della dinamica strutturale e delle proprietà spettroscopiche transienti alla base della disattivazione del retinale della fotoisomerizzazione della rodopsina. (Mese 24)

M5. Descrizione atomistica sulla scala dei tempi dei femtosecondi-picosecondi della dinamica strutturale alla base dell'iniezione di carica, il trasferimento e il trasporto di carica/energia, e la diffusione degli eccitoni in nuovi materiali organici artificiali per la fotorivelazione (Mese 24).

Sede dell'Unità Università degli Studi di BOLOGNA

Responsabile Scientifico Marco GARAVELLI

Finanziamento assegnato Euro 38.798

Compito dell'Unità (come da progetto presentato)

I principi che governano e controllano i processi fotochimici/fotofisici ultraveloci coinvolgenti cromofori organici (fotoisomerizzazione, conversione dell'energia radiativa in altre forme e/o il suo accumulo, trasporto di carica/energia) sono quelli che in ultima analisi consentono la trasduzione del segnale luminoso e la sua conversione in un segnale che può poi venire utilizzato in un ambiente biologico, ma anche in un sistema artificiale fotosensibile. Perciò, la conoscenza di questi e dei fattori ai quali sottostanno risulta essenziale qualora si vogliono poi progettare congegni molecolari foto controllabili/attivabili nuovi o ispirati a quelli naturali. In questo progetto concentreremo la nostra attenzione su diverse classi di fotosensori molecolari: dai fotorecettori e cromofori biologici risposabili della visione, a nuovi sistemi organici molecolari artificiali che funzionano da fotorivelatori nel vicino infrarosso. I sistemi oggetto di sintesi e di studio sperimentale da parte delle Unità 1 e Unità 3, verranno studiati teoricamente da questa Unità. Infatti, un approccio computazionale al problema potrebbe rivelarsi estremamente informativo a questo riguardo. Purtroppo, a causa della complessità e del costo dei calcoli quanto meccanici (QM) accurati per lo stato eccitato, le applicazioni a sistemi molecolari di grandi dimensioni (ad esempio biomateriali e sistemi nano-strutturati foto-controllabili) sono state sinora piuttosto limitate. Ci si deve spostare verso metodi meno costosi e un grande sforzo è stato dedicato da questa UR allo sviluppo gli strumenti di calcolo adatti per descrivere l'evoluzione di architetture molecolari complesse fotoeccitate. Questo progetto mira a sviluppare ulteriormente questi strumenti e ad applicarli ad alcuni problemi fondamentali di fotobiologia e scienza dei materiali. L'obiettivo finale è quello di assistere le tecniche sperimentali e spettroscopiche nella comprensione e previsione di comportamento di sistemi molecolari foto-attivi complessi, incluse le proprietà di trasporto di carica/energia così importanti nello sviluppo di nuovi semiconduttori molecolari e materiali organici per applicazioni fotoniche e optoelettroniche, e quindi nella progettazione razionale di tali sistemi.

Per realizzare questo obiettivo, la strategia computazionale adottata sarà duplice. Da una parte la struttura vibrazionale dinamica caratterizzante il moto molecolare fotoindotto e l'attività spettroscopica e fotochimica del sistema sarà svelata attraverso calcoli di dinamica molecolare non-adiabatica che produrranno il filmato molecolare del processo in condizioni realistiche. Per ottenere ciò si utilizzeranno metodi ibridi (QM/MM) di dinamica molecolare su stato eccitato recentemente sviluppati dalla UR e, contemporaneamente, si continueranno a sviluppare tali metodi a seconda delle necessità richieste dai sistemi studiati e dalle osservabili simulate. Dall'altra, i processi intermolecolari competitivi fra la fase di fotoeccitazione e quella di rivelazione del fotorivelatore organico (trasferimento e trasporto di carica/energia fotoindotto, trasporto dell'eccitone, etc) saranno modellate con strumenti computazionali recentemente sviluppati e che integrano simulazioni di dinamica molecolare, Monte Carlo cinetico e calcoli QM dei parametri intra e intermolecolari necessari.

Obiettivo finale è quello di svelare i dettagli atomistici e molecolari del meccanismo responsabile della fotorivelazione nelle rodopsine e nei materiali molecolari fotoattivi studiati in questo progetto.

In particolare, l'attività di questa UR si svilupperà secondo il programma di lavoro (workpackages) e i compiti (tasks) definiti nel modello A, ovvero:

WP2: Metodi e modelli computazionali

Il progetto sarà integrato dallo sviluppo e potenziamento delle tecniche simulate di cui sopra. In particolare, partendo da quelle già disponibili, svilupperà un insieme completo ed integrato di strumenti computazionali per lo studio dettagliato degli eventi ultraveloci fotoindotti, e in grado di coprire diversi aspetti e proprietà dei sistemi fotoattivi complessi. Questo fornirà nuovi mezzi per la comprensione completa, dettagliata, e infine per la progettazione, di tali sistemi.

T2.1: Modelli di simulazione molecolare non-adiabatica per isomerizzazioni ultraveloci (mesi 1-18)

Saranno sviluppati e potenziati i metodi ibridi per lo studio degli stati eccitati, gli algoritmi per la localizzazione ed esplorazione dei crossing fra stati elettronici e le tecniche di dinamica molecolare non-adiabatica, così da ottenere una descrizione sempre più efficiente e dettagliata degli eventi foto-indotti. In particolare, si interfacerà l'approccio ibrido QM/MM recentemente sviluppato dalla U2 combinando metodi quanto meccanici perturbativi multi-reference (CASPT2//CASSCF) con metodi di meccanica molecolare, a tecniche di dinamica molecolare non-adiabatica "on-the-fly". Questo, verrà fatto al fine di ottenere studi statisticamente significativi di fotoisomerizzazione in proteina (rodopsina) e descrivere ad un livello quantitativamente accurato le proprietà spettroscopiche transienti, le vibrazioni coerenti, le scale dei tempi e i tempi di vita degli eventi, l'efficienza e le rese quantiche dei processi. Saranno inoltre testati ed implementati diversi algoritmi di decadimento non radiativo (da metodi semplici basati sui coefficienti CI, a tecniche più accurate e sofisticate come quelle basate sul modello di Landau-Zener) e di esplorazione dello spazio intersezione. Questi nuovi algoritmi verranno costantemente validati attraverso il confronto con i dati sperimentali raccolti dall'Unità 1.

T2.2: Modellistica di processi ultraveloci intra/inter molecolari di trasferimento di carica/energia (mesi 1-18)

Partendo dagli strumenti computazionali che l'Unità 2 ha già sviluppato per lo studio di processi intra/inter molecolari in materiali (memorie molecolari) organici in collaborazione con l'Unità 3, si svilupperanno modelli per lo studio della dinamica del trasferimento eccitonico o di energia. A questo scopo si integreranno quelli già disponibili e testati per il trasporto di carica, con calcoli QM dei termini elettronici secondo la teoria di Förster. I contributi nucleari (vibrazionali) saranno agevolmente calcolati valutando le progressioni Franck-Condon associate agli spettri elettronici (di emissione ed assorbimento) coinvolti nel processo di trasferimento d'energia. Infine, si svilupperanno algoritmi basati sul Monte Carlo cinetico per seguire temporalmente la diffusione degli eccitoni e dei trasportatori di carica e per valutare, da ultimo le mobilità o le altre grandezze macroscopiche di risposta alla fotorivelazione.

WP4 (Fotoisomerizzazioni ultraveloci in rodopsine), T4.2 (mesi 7-24): Dinamica molecolare computazionale.

Si simuleranno i processi nel sub-picosecondo di isomerizzazione (e trasferimento di carica intramolecolare) fotoindotta coinvolgenti i cromofori retinici all'interno

dei fotorecettori naturali noti come proteine rodopsiniche, e si simulerà anche la variazione transiente della struttura vibrazionale/spettroscopica associata al processo. Allo scopo, si utilizzeranno le tecnologie computazionali recentemente messe a punto dal gruppo di ricerca e quelle sviluppate nel WP2 (T2.1), che consentiranno di descrivere con estrema precisione la dinamica molecolare non-adiabatica di reazione attraverso simulazioni ibride (QM/MM) "on-the-fly". Queste simulazioni, che permettono la descrizione del processo fotoindotto nella sua interezza (dal rilassamento sullo stato eccitato alla formazione dei fotoprodotto finali, inclusi i meccanismi di decadimento) forniranno informazioni dettagliate sul meccanismo molecolare responsabile del processo, sulle proprietà fotofisiche transienti del sistema, sulle scale dei tempi, sull'efficienza e sulla resa quantica di questi importanti processi fotobiologici ultraveloci, come pure sull'evoluzione della struttura vibrazionale del cromoforo. Questo fornirà un supporto all'analisi e all'interpretazione dei dati sperimentali di spettroscopia transiente raccolti dalla UR1, rendendo perciò accessibile una descrizione integrata (sperimentale e computazionale) dei processi studiati, svelando anche i processi più veloci (come ad esempio le vibrazioni coerenti degli stretching C-C) che sono difficilmente accessibili per via sperimentale.

Allo scopo, si utilizzeranno e studieranno anche analoghi chimici, ovvero isomeri retinici diversi da quello nativo e sostituzioni isotopiche mirate degli stessi. In particolare, i target molecolari rodopsinici studiati (sia computazionalmente che sperimentalmente) saranno essenzialmente di 3 tipi: rodopsina nativa, isorodopsina (il cromoforo retinico è presente come diverso isomero, il che comporta un inaspettato allungamento dei tempi di reazione e una diminuzione della resa quantica), e rodopsina opportunamente modificata (ovvero con analoghi modificati e/o sostituiti isotopicamente del cromoforo retinico: in quest'ultimo caso l'utilizzo di un retinale bi-deuterato in posizione C11 e C12 sarà particolarmente illuminante per decifrare il meccanismo molecolare responsabile del salto su stato fondamentale e per valutare definitivamente il ruolo che il modo vibrazionale di HOOP ha in questo processo).

WP5 (processi ultraveloci di trasferimento carica/energia), T5.2 (mesi 7-24): Studi computazionali sul trasporto di carica e di energia

Si studieranno i meccanismi che concorrono al fenomeno della fotorivelazione mostrato dai sistemi preparati e caratterizzati dall'Unità 3 e le cui dinamiche veloci saranno studiate dall'Unità 1. Per le due classi di sistemi preparati dall'Unità 3 si attendono diverse combinazioni di eventi che possono portare al fenomeno della fotorivelazione. Gli eventi principali che dovranno essere considerati sono il trasferimento di carica fotoindotto, il trasferimento di eccitoni, il trasferimento di energia fra donatore e accettore, il trasporto di carica di segno opposto nelle diverse unità cromoforiche componenti il materiale. Inoltre, gli esperimenti spettroscopici potranno evidenziare fotoassorbimenti delle specie transienti.

Sulla base degli eventi evidenziati, questa Unità effettuerà studi computazionali che comprenderanno simulazioni di dinamica molecolare e Monte Carlo insieme a calcoli QM, volti a chiarire la natura sequenziale dei processi che concorrono alla efficienza del fotorivelatore. L'obiettivo sarà quello di considerare gli eventi che hanno origine con la fotoeccitazione del cromoforo e terminano con la rilevazione del parametro macroscopico (conducibilità, risposta elettrica, etc.). Un aspetto fondamentale e comune sarà il reciproco scambio e confronto dei risultati computazionali con le altre due Unità partecipanti al progetto.

Il primo problema da affrontare, per entrambe le classi di materiali fotorivelatori, sarà la definizione della separazione delle fasi e della struttura atomistica della etero-giunzione donatore-accettore.

A questo scopo saranno effettuate delle simulazioni di dinamica molecolare atomistica classica per ottenere un campione realistico di configurazioni atomiche di cromoforo e trasportatore di buche all'eterogiunzione. Si presterà particolare attenzione all'influenza del ponte covalente spaziatore fra donatore ed accettore, quando presente. La modellistica del trasferimento di carica fotoindotto richiederà la valutazione dei termini elettronici di trasferimento di carica. I calcoli saranno effettuati con metodi QM recentemente sviluppati nella nostra Unità, campionando diverse configurazioni atomistiche ottenute dai calcoli di dinamica molecolare in modo da tenere in considerazione anche gli effetti del disordine termico. Il calcolo QM dei parametri di riorganizzazione intramolecolare permetterà inoltre di completare la valutazione della costante cinetica di trasferimento di carica utilizzando un modello di hopping non-adiabatico fra donatore e accettore.

Parallelamente sarà considerata anche l'efficienza del trasferimento eccitonico all'interno della stessa fase cromoforica o del trasferimento di energia fra donatore ed accettore, che saranno studiati utilizzando gli strumenti computazionali sviluppati in T2.2. In particolare, nel caso di donatore ed accettore legati covalentemente si terrà conto del fatto che potrà cambiare il peso relativo delle dinamiche di trasferimento di carica fotoindotto all'interfaccia donatore-accettore, rispetto a quelle di trasferimento di eccitone, poichè in questo caso il rapporto fra cromoforo e trasportatore di buche è controllato all'atto della sintesi. I parametri molecolari e intermolecolari calcolati e le costanti di velocità calcolate offriranno materiale per un confronto e un supporto ai risultati delle misure pump-probe effettuate dall'Unità 1 e ad una interpretazione meccanicistica dei fenomeni osservati. Ulteriori calcoli QM di spettri elettronici saranno necessari per attribuire il fotoassorbimento mostrato dalle specie transienti. In stretta sinergia con l'Unità 3, saranno anche effettuati calcoli QM delle proprietà spettroscopiche vibrazionali sulle specie molecolari studiate che saranno confrontate con le misure sperimentali prodotte da UR3.

Gli approcci qui descritti forniscono una serie completa ed integrata di strumenti di calcolo che permette di coprire i diversi aspetti e le diverse proprietà di sistemi molecolari foto-attivi, fornendo nuovi mezzi efficaci per la loro indagine, analisi e progettazione. I risultati attesi saranno di due tipi: concettuali e pratici. Sul lato concettuale diventerà accessibile una comprensione più ampia dei fenomeni foto-controllabili in sistemi molecolari complessi quali i fotorecettori visivi e i fotorivelatori organici nel vicino infrarosso. Sul piano pratico, invece, le nuove metodologie e i nuovi approcci computazionali sviluppati dovrebbero tradursi in una più facile, veloce e meno complessa progettazione di architetture molecolari foto-attive, aumentandone così le loro potenzialità applicative (come è oggi di routine nella chimica farmaceutica, dove l'assistenza da parte delle tecniche computazionali consente una più efficace ed economica progettazione dei nuovi farmaci).

Sede dell'Unità Politecnico di MILANO

Responsabile Scientifico Chiara CASTIGLIONI

Finanziamento assegnato Euro 27.607

Compito dell'Unità (come da progetto presentato)

Alla luce delle competenze negli ambiti di progettazione, sintesi e caratterizzazione di materiali organici coniugati e del loro utilizzo per la realizzazione di dispositivi elettrici ed optoelettronici, l'UdR3 si propone di sviluppare nuove molecole con proprietà fotosensibili e di verificarne la funzionalità in prototipi di dispositivi utilizzati per la fotorivelazione.

Questa unità copre il WP3: "Nuovi materiali organici foto-rivelatori". Questo WP si articolerà secondo due tipologie di attività ovvero: la "Progettazione e sintesi dei materiali" e lo "Sviluppo e caratterizzazione optoelettronica dei fotorivelatori organici" prodotti.

"Progettazione e Sintesi dei Materiali"

Il lavoro prende l'idea dal sistema a eterogiunzione precedentemente proposto [7], nel quale è stato studiato il processo di eccitazione fotoindotta di una molecola a basso peso molecolare, il successivo trasferimento di lacune da questa a un polimero conduttore e il seguente trasporto delle cariche, mediato dal polimero (buche) e dalla molecola stessa (elettroni).

Caratteristica che rende la coppia donatore-accettore sviluppata peculiare è la composizione, totalmente organica; inoltre, in modo differente rispetto alle usuali eterogiunzioni, nel sistema proposto è il materiale atto al trasporto di elettroni a generare la specie eccitonica e a trasferire la carica, in questo caso positiva, al polimero buon trasportatore di buche.

Nel progetto, lo sviluppo di materiali per fotorivelatori si articola secondo due diverse strategie ispirate al settore del fotovoltaico e qui sotto indicate nelle attività T3.1: Blends di molecole per l'assorbimento di radiazione e per il trasporto di carica; T3.2: Politiofeni funzionalizzati con fotoassorbitori. Entrambe le attività comprendono la sintesi delle molecole, la preparazione e la caratterizzazione dei materiali.

Il carattere innovativo della proposta risiede nelle diverse proprietà ottiche richieste al pigmento per questa applicazione, ovvero un elevato assorbimento della radiazione a specifiche lunghezze d'onda anziché su tutto l'intervallo dell'emissione solare.

Uno studio sistematico dei meccanismi osservati nei due diversi approcci è inoltre di interesse allo scopo di identificare i parametri molecolari ottimali per la realizzazione di dispositivi con prestazioni elevate. Allo scopo di facilitare il confronto, nelle due diverse strategie verranno progettati materiali con caratteristiche

chimico-fisiche analoghe.

Descrizione dettagliata delle attività T3.1 e T3.2

T3.1: Blends di molecole per l'assorbimento di radiazione e per il trasporto di carica.

In primo luogo, si procederà alla realizzazione di eterogiunzioni basate su molecole con differente struttura chimica e molecolare ma ispirate a quelle precedentemente proposte. Lo scopo è quello di valutare l'effettiva applicabilità della molecola sviluppata, in sostituzione agli usuali composti inorganici o ai derivati organici del fullerene (per esempio il [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester), per trasferimento degli elettroni. L'utilizzo di un materiale completamente organico migliora la compatibilità con la matrice polimerica e di conseguenza la processabilità del sistema; tale opportunità è stata da poco esplorata all'interno della UdR3 come riportato in [7] ottenendo risultati molto incoraggianti.

Si valuterà la possibilità di introdurre modifiche nella struttura chimica della molecola assorbitrice di luce, allo scopo di modularne le proprietà di assorbimento, anche alla luce dei risultati da modellizzazione teorica (UdR2).

Per quanto riguarda i materiali portatori di buche invece, particolare attenzione sarà data ai derivati del politiofene. Questa strategia è incoraggiata dai risultati promettenti, in termini di trasporto di carica, ottenuti in campo fotovoltaico. Inoltre tale materiale è noto per la sua elevata versatilità chimica e viene quindi considerato il substrato di sintesi ideale per lo sviluppo dei sistemi presentati nell'attività T3.2. Tutte le eterogiunzioni realizzate saranno caratterizzate presso l'UR3 con tecniche di spettroscopia elettronica (Uv-vis, fotoluminescenza) e vibrazionale (infrarosso, Raman), con particolare attenzione alla valutazione degli effetti indotti dalle interazioni sia intra- che inter-molecolari dei diversi materiali. L'attività di caratterizzazione spettroscopica sarà fortemente integrata con l'attività di modellistica dell'UdR2, con la quale esiste una documentata collaborazione nel campo della modellistica teorica, in particolare per quanto riguarda la predizione della risposta spettroscopica (Infrarosso e Raman) dei sistemi coniugati contenenti elettroni pi-greco mobili [12].

Verrà ottimizzato il processo di deposizione del materiale in film sottile per la realizzazione di dispositivi, con riferimento anche alla morfologia ottenuta. Come ben noto dalla letteratura [13] la morfologia del film è uno dei punti chiave nella determinazione delle prestazioni del dispositivo: variazioni dei parametri di deposizione, trattamenti termici o successive modificazioni strutturali del film possono portare ad un significativo aumento dell'efficienza.

T3.2 Politiofeni funzionalizzati con fotoassorbitori.

Successivamente, si procederà con la progettazione e sintesi di politiofeni funzionalizzati con pigmenti covalentemente legati in unità laterali.

Sistemi a doppio cavo, noti nella letteratura inerente il fotovoltaico [14], non sono al momento mai stati proposti per applicazioni di fotorivelazione e sensoristica.

Un loro sviluppo è considerato di notevole interesse nell'ambito del progetto poiché uno studio combinato delle proprietà optoelettroniche e dei meccanismi fotoindotti, contribuirà al chiarimento dei processi molecolari inerenti l'energy, l'electron ed il photoelectron energy transfer.

In tali sistemi si ha infatti la simultanea presenza all'interno di un'unica (macro)-molecola di un buon portatore di buche, quale potrebbe essere la catena politiofenica, ed un trasportatore di elettroni, quale le unità cromofore legate lateralmente. Questa possibilità apre la strada ad una nuova generazione di fotorivelatori e a sistemi organici per il trasporto di carica ambipolare [15].

I polimeri a doppio cavo proposti verranno sintetizzati per via ossidativa, mediante sali ossidanti quali FeCl₃ o CuClO₄. Per facilitare tali reazioni, come unità monomeriche si utilizzeranno dimeri o trimeri del tiofene, opportunamente funzionalizzati. I gruppi laterali, che saranno legati in posizione alfa al tiofene, saranno catene bromoalchiliche di diversa lunghezza intervallate a catene alchiliche. La funzionalità bromo in posizione omega; alla catena alchilica [16] permetterà il successivo legame con il cromoforo mentre la presenza di catene alchiliche non funzionalizzate permetterà di modulare la densità di cromofori nel sistema. La sintesi dei dimeri e trimeri del tiofene seguirà le tradizionali procedure che prevedono reazioni di coupling di Kumada o di Suzuki a partire da tiofeni funzionalizzati in posizione alfa; [17]. Si valuterà l'opportunità di sintetizzare polimeri regioregolari, per l'ottenimento dei quali verranno progettati monomeri simmetrici. Alla polimerizzazione ossidativa seguirà una estrazione del prodotto tramite diversi solventi con il duplice scopo di separare i componenti oligomerici e di eliminare la porzione di prodotto insolubile che tipicamente si forma durante le polimerizzazioni ossidative, selezionando così una porzione di materiale ad alto peso molecolare solubile in comuni solventi organici, facilmente caratterizzabile e processabile nelle successive fasi del lavoro. Tutti i materiali verranno caratterizzati con tecniche quali NMR, spettroscopia di massa, analisi elementare. Il peso molecolare medio dei polimeri sarà determinato mediante GPC.

Lo studio e la razionalizzazione dei fenomeni inerenti l'energy/charge transfer sarà svolta in stretta collaborazione con l'UdR2, per l'interpretazione teorica supportata dalle simulazioni sia ab-initio che di dinamica molecolare, e con l'UdR1 per la realizzazione di esperimenti pump and probe risolti nel tempo. Questi studi saranno supportati da caratterizzazioni sperimentali sia elettroniche (UV-vis e fotoluminescenza) che vibrazionali (IR e Raman).

La stessa tipologia di studio (sia dal lato teorico che sperimentale) verrà applicata per tutte le modifiche chimiche apportate ai sistemi in termini di (i) variazioni e funzionalizzazioni dell'unità cromofora covalentemente legata come unità laterale al polimero, (ii) variazione della lunghezza e della composizione chimica del ponte tra il polimero e l'unità.

In questa fase le simulazioni teoriche giocheranno un ruolo fondamentale nella identificazione di quei gruppi chimici dalle proprietà ottiche idonee per le diverse applicazioni.

Le variazioni chimiche e strutturali inerenti il cambiamento della lunghezza del ponte covalente tra il polimero e il cromoforo avranno lo scopo di studiare l'efficacia dell'energy transfer, dell'electron transfer e dei meccanismi di ricombinazione di carica al variare della distanza tra le due unità D/A, in termini di costanti di decadimento e tempi caratteristici del processo. Tali parametri sono infatti strettamente dipendenti dalla posizione reciproca delle unità donatore/accettore e dalla morfologia del materiale ottenuto. Da sottolineare come, nel caso di unità D/A legate covalentemente, la morfologia possa essere già controllata in fase di sintesi eliminando in via ideale sia un'eccessiva influenza dei parametri di deposizione che eventuali trattamenti termici post processo. Tale caratteristica è fondamentale ai fini di una produzione di dispositivi su larga scala.

Sviluppo e caratterizzazione optoelettronica dei fotorivelatori organici

I sistemi molecolari organici sintetizzati dalla UdR3 verranno impiegati come materiali attivi all'interno di dispositivi fotorivelatori, al fine di testarne le prestazioni rivelatoristiche fornendo così un feedback alle attività di sintesi e modellizzazione teorica dei materiali.

I fotorivelatori avranno struttura planare del tipo metallo-semiconduttore-metallo realizzata sulla superficie di un substrato isolante. Questa architettura ha diversi vantaggi: minimizza la capacità del rivelatore in modo da ottenere le migliori prestazioni possibili in termini di rapporto segnale/rumore; permette di scegliere gli elettrodi in base alla funzione lavoro (senza porre vincoli sulla loro trasparenza come avviene nell'architettura verticale).

Inoltre poiché in questa architettura la superficie attiva è esposta, è possibile effettuare indagini in-situ (ad esempio spettroscopiche) durante il funzionamento del dispositivo.

Verranno progettate e realizzate opportune strutture interdigitate per gli elettrodi, con distanze interelettrodo a partire da 3 micrometri litografate su substrato di silice. La scelta dei metalli dei contatti è dettata dalla necessità di minimizzare le correnti di buio massimizzando le barriere energetiche all'iniezione dei portatori: la posizione reciproca della funzione lavoro del metallo rispetto ai livelli HOMO LUMO della specie organica definisce infatti l'altezza della barriera di potenziale e quindi quantifica l'entità dell'iniezione di portatori dai contatti nel semiconduttore.

La caratterizzazione optoelettronica dei dispositivi comprende:

- ° misura delle correnti di buio
- ° misura dell'efficienza quantica esterna, a fronte di segnali luminosi in continua oppure impulsati, al variare della lunghezza d'onda della radiazione incidente (da 300nm a 1800nm)
- ° Misura della mobilità dei portatori: per meglio investigare le proprietà elettriche e di fotogenerazione di carica dei dispositivi realizzati, in parallelo ai fotorivelatori verranno realizzati con i medesimi materiali dei transistori MOS. Infatti il dato di efficienza quantica esterna riflette non solo l'efficienza di fotogenerazione ma è altresì influenzato dal trasporto della carica fotogenerata. Per disaccoppiare questi due aspetti, la mobilità delle cariche viene estratta tramite misure sui transistori: poiché i transistori e rivelatori presentano topologia planare identica, il confronto tra i dati estratti dalle due strutture è affidabile [18]. (lo sviluppo di strutture MOS richiede la realizzazione delle medesime litografie per i contatti usate per i fotorivelatori ma su substrati costituiti da silicio molto drogato, che agisce da gate, ricoperto da un sottile strato di ossido che agisce da dielettrico di gate)
- ° misura dell'efficienza quantica al variare della potenza luminosa incidente (la dipendenza dalla potenza è in grado di rivelare il regime di funzionamento del dispositivo, il grado di accumulo di carica spaziale etc.) [19]
- ° misura dell'efficienza quantica al variare della frequenza di modulazione della radiazione incidente, per stabilire la banda passante del dispositivo e quindi il massimo numero di bit/s che esso è in grado di rivelare correttamente.

Le misure suddette saranno effettuate in vuoto e/o in glove box, per eliminare eventuale contaminazioni dei materiali attivi da parte dell'ossigeno e del vapore acqueo.

Accanto alle menzionate misure sperimentali si provvederà inoltre a simulare i dispositivi realizzati tramite opportuno software di simulazione di dispositivi organici.