

Giuseppe Zerbi

Nanomateriali organici policoniugati

Polyconjugated organic nanomaterials.

Innovative Materials, within the Politecnico di Milano several groups have focused their attention at various kinds of innovative materials which may give a substantial contribution to frontier Science while offering industries opportunities for new technologies.

Great attention has been paid by a few groups of the Politecnico di Milano to the theoretical and experimental aspects of nanoscience and nanotechnology. It is well known that peculiar physics and chemistry develop from atoms or molecules when they are self-aggregated into nanosized objects. Electron and phonon confinement either in ordered or strongly disordered self-aggregated materials play the main role in generating and modulating peculiar properties which can be exploited for new devices and new technologies.

Since 1980 the research group coordinated by G.Zerbi has contributed to the field focusing at the theoretical quantum chemical prediction of new

materials, later obtained by synthesis and characterized in all the aspects relevant to the field. Structure-property (electrical and non linear optical) relations have been derived for the class of nanosized "one dimensional" polyconjugated systems. Nanosized materials have been especially invented for applications in photonics, thus attracting the interest of industries mainly dealing with the development of waveguides. A constructive collaboration with the laboratory CORECOM of the Politecnico has been established.

The class of linear photochromic materials is at present matter of active studies within the group opening the way to innovative materials for the optical recording and treatment of information: a project is under way ▶

Materiali innovativi

Vastissimo è il settore di materiali innovativi che vengono oggi offerti per le più svariate applicazioni. Negli ultimi anni il Politecnico di Milano ha focalizzato la propria attenzione ed ha iniziato ad investire nel settore dei nanomateriali. In questo capitolo vengono presentate, in modo necessariamente sintetico, alcune delle attività oggi in fase di pieno svolgimento presso diversi gruppi di ricerca del Politecnico stesso.

Nanomateriali

Il mondo della scienza e tecnologia dei materiali deve affrontare oggi la sfida della scoperta di nuove forme di aggregazione della materia che offrono nuove proprietà fisiche e chimiche che, se opportunamente studiate, aprono vastissimi orizzonti innovativi alla tecnologia ed all'industria. I premi Nobel assegnati nel 1987 a Cram-Pedersen e Lehn (per la dimostrazione ed uso dell'autoassemblaggio delle molecole), nel 1996 a Curl-Kroto e Smalley (per la scoperta dei fullereni) a Shirakawa-Heeger-McDiarmid (2000, per i materiali organici policoniugati) hanno dimostrato ai ricercatori universitari e dell'industria che su queste nuove forme della materia, generalmente indicate come "nanomateriali" si svilupperà il futuro delle tecnologie innovative. Gli Stati Uniti ed il Giappone hanno stanziato enormi fondi per sostenere le ricerche specificamente nel settore dei nanomateriali; tra le sei tematiche selezionate nel sesto programma quadro della Unione Europea troviamo che notevoli stanziamenti sono stati riservati alle ricerche sui Nanomateriali e nanotecnologie. I programmi del MIUR sostengono con rispettabili stanziamenti (COFIN, FIRB) queste ricerche. Anche il Politecnico di Milano ha deciso da tempo di fare alcuni investimenti nel settore dei Nanomateriali e Nanotecnologie come verrà qui di seguito indicato.

Quanto all'industria, senza ricorrere alla mitizzata industria americana, possiamo ricordare che in una riunione (indetta dalla Scuola di Dottorato del Politecnico di Milano) di rappresentanti delle più rilevanti aziende italiane alcuni grandi gruppi industriali hanno chiaramente affermato che se le loro aziende non si impegnassero a fondo nello studio, sviluppo ed applicazione di nanomateriali fra dieci anni si troverebbero fuori dal mercato. Essi quindi richiedono al Politecnico ricerche innovative e trasmissione alle nuove generazioni di una cultura di base ed applicata nel settore specifico.

È noto a tutti che le proprietà degli atomi (di dimensione dell'ordine di frazioni di nanometri (1 nm $\sim 10^{-9}$ m) cambiano drasticamente se sono organizzati in una specifica molecola (dimensione 1-5 nanometri) o in una struttura generalmente cristallina (metalli). Già Faraday aveva scoperto che sospensioni nanometriche di particelle di oro si presentano con brillanti colorazioni diverse a seconda delle dimensioni medie delle particelle. Vetri variamente colorati basati su particelle d'oro erano prodotti fin dal quindicesimo secolo. Oggi sappiamo che in particolari condizioni gli atomi o le molecole si possono autoaggregare (o possono essere fatte aggregare) in strutture "supermolecolari" di dimensione nanometrica generando nuove proprietà fisiche e chimiche mai prima realizzate dalla scienza e tecnologia dei materiali tradizionali. La ragione di queste proprietà straordinarie può essere facilmente spiegata qualitativamente ricordando che tutta la materia sta insieme perché le forze (in genere di carattere elettrostatico) che agiscono fra elettroni/nuclei, atomi/molecole e molecole/molecole generalmente si estendono a lunghe distanze all'interno della materia portando il sistema in una specifica struttura di equilibrio che poi esplica le sue proprietà dinamiche, elettriche, ottiche, magnetiche ecc. Per i cristalli o le grandi molecole dei polimeri possiamo parlare di fenomeni "collettivi". Se la tecnologia è capace di avvicinare un numero limitato di atomi o molecole il nuovo aggregato che si forma dovrà trovare una nuova e diversa geometria di equilibrio esplicando proprietà completamente nuove associate alla "localizzazione" delle interazioni entro uno spazio ristretto. Emerge così la fondamentale importanza di sviluppare nuove opportune tecnologie per la produzione di questi nanomateriali che presenteranno proprietà fisiche e chimiche diverse da applicare (e numerose sono le applicazioni già sperimentate) nei più svariati settori della metallurgia, dei materiali ceramici, delle plastiche, dei materiali per l'edilizia e in vasto settore dei materiali organici. Questi materiali innovativi hanno dato origine a numerosi campi nuovi come l'elettronica molecolare, la spintronica, la fotonica, la sensoristica, la bioelettronica, la nano-meccanica; gli aggregati molecolari organici sono alla base dei meccanismi biologici, del meccanismo della visione, della fotocatalisi e della fotochimica. Al Politecnico di Milano pochi sanno che il premio Nobel Natta (1963) non ha solo dato un contributo fondamentale nel settore della scienza e tecnologia

▶ for the development of nanomaterials which form the basis of re-writable and erasable optical memories with non destructive reading. Recently the same photochromic materials have attracted the interest of astronomy and astrophysics (especially for space research) for the possibility of producing rewritable optical masks and holographic gratings. Masks have been already fabricated and are being tested.

It is known that such polyconjugated nanomaterials become good electrical conductors if suitably doped. A great synthetic effort has been made within the group for producing polyconjugated materials suitable for the fabrication of "artificial noses" and photovoltaic cells. Moreover, recently

Siemens in Germany is producing all plastic devices containing microtransistors made with the polyconjugated plastic materials developed also in our group. More recently our interest has expanded from one-dimensional to two-dimensional nano objects consisting of condensed polyaromatic rings (PAH) which can be considered as chunks (with well known shape and dimensions) of graphite. The work is carried out in collaboration with the Max Planck Institut of Mainz, Germany. This study opens a complementary approach to the study of nanotubes carried out by the group of professor Bottani at the Politecnico (see below). More important, these nanomaterials have opened a second line of research on their properties for ▶

delle “materie plastiche”, ma (nel 1958) ha anche posto le basi e fornito gli strumenti chimici per la creazione di materiali che solo dal 1975 sarebbero diventati i prototipi dei nanomateriali organici (polimeri organici come il poliacetilene, se drogati, conducono corrente come il Rame e sono per questo classificati come “metalli” organici). Le proprietà elettriche ed ottiche di questa classe di nanomateriali permettono la produzione ormai commerciale di microdispositivi elettrici ed ottici.

Ricerche nel settore vengono svolte anche al Politecnico di Milano. Le competenze presso il Politecnico coprono, in parte o pienamente, i diversi aspetti della scienza e tecnologia dei nanomateriali. Si tratta di capire con metodi teorici e di calcolo la fisica dei fenomeni associati alle nanodimensioni, di sviluppare tecnologie e metodiche per la preparazione dei nanomateriali oggetti di studio, di sviluppare metodi di opportuna caratterizzazione significativi per lo sviluppo di dispositivi. Lo sviluppo dei prototipi di dispositivo ed il successivo avvio verso la produzione costituisce la terza fase di questa ricerca dove scienza e tecnologia sono complementari e coprono un ampio arco di competenze interdisciplinari.

Nanomateriali Organici Policoniugati

Fin dal 1980 il gruppo coordinato da Giuseppe Zerbi, con la collaborazione preziosa della prof.ssa Maria Cristina Gallazzi per la parte chimica, ha contribuito al settore mirando a specifiche linee di ricerca dove le proprie competenze interdisciplinari potevano trovare ampio respiro innovativo e propositivo per eventuali sviluppi industriali. La comprensione dei fenomeni fisici tradotti in una modellistica quantistica ed elaborazione numerica ha permesso di razionalizzare le peculiari proprietà ottiche di nanostrutture dette “monodimensionali” mettendo le basi per la progettazione di nuovi materiali proponibili per la fotonica. Le competenze chimiche derivate dalla Scuola di Natta hanno permesso la sintesi dei nuovi materiali progettati che sono stati successivamente ampiamente caratterizzati. Un settore specifico di ricerca è quello dei nano materiali per la fotonica; per questo campo di applicazioni l'industria ha mostrato particolare interesse per alcuni dei materiali fotocromici, progettati, ottenuti e caratterizzati nel gruppo. In collaborazione con il CORECOM sono stati caratterizzati nuovi nanomateriali organici policoniugati prodotti dal

gruppo e proposti per la fabbricazione di guide d'onda oggi richieste dalla fotonica. I nanomateriali fotocromici lineari ottenuti, ed oggi ancora oggetto di studio, presentano proprietà favorevoli allo sviluppo di dispositivi per la registrazione ed elaborazione dell'informazione e permettono la costruzione di “memorie ottiche riscrivibili e cancellabili con lettura non distruttiva”. Lo sviluppo della tecnologia di “near field” offre la possibilità di utilizzo di questi materiali per nuovi dispositivi tipo DVD. Le particolari proprietà ottiche di alcuni dei nanomateriali fotocromici preparati hanno suscitato l'interesse nel mondo dell'astronomia (di particolare rilevanza per ricerche spaziali) ed hanno portato alla fabbricazione di “maschere fotocromiche riscrivibili” e di “reticoli olografici riscrivibili”. Le maschere sono già state montate su telescopi per le verifiche “in campo”.

Una delle caratteristiche fondamentali dei nanomateriali policoniugati è la possibilità di renderli altamente elettroconduttori mediante drogaggio. L'interesse del nostro gruppo (in collaborazione con altri Atenei o gruppi industriali) si è rivolto all'ottenimento di materiali per la sensoristica per lo sviluppo di “nasi artificiali”, al settore del fotovoltaico per lo studio di opportune celle e al settore dei transistor. La Siemens in Germania ha ottenuto dispositivi interamente di plastica costituiti da un insieme di micro transistor di plastica contenenti come sostanze attive politiofeni sviluppati anche nel nostro gruppo.

Più recentemente le competenze acquisite in anni su nano-oggetti organici monodimensionali hanno permesso di affrontare, su base molecolare e con un approccio teorico diverso, le proprietà dinamiche ed ottiche di nanomateriali “bidimensionali” quali la grafite ed i materiali grafitici ordinati o disordinati oggi al centro dell'interesse di ampi settori della tecnologia. Il lavoro (teorico e sperimentale) del gruppo è stato focalizzato alla comprensione delle relazioni fra proprietà e struttura al fine di poter ottenere nanomateriali grafitici con proprietà ottimali. Di fondamentale importanza è la collaborazione con l'Istituto Max Planck di Mainz, Germania, dove vengono prodotti nanomodelli molecolari della grafite (PAH, idrocarburi poliaromatici).

Più recentemente i risultati ottenuti hanno ovviamente aperto la strada allo studio dei nanotubi di carbonio offrendo un supporto complementare agli studi già affrontati con successo presso il Politecnico di Milano nel gruppo diretto dal prof.

Bottani (vedi articolo che segue). I lavori dei due gruppi Bottani e Zerbi hanno ottenuto un riconoscimento da parte del MIUR con sostanziali finanziamenti FIRB.

La possibilità di “drogare” questi nanomateriali bidimensionali “grafitici” e la disponibilità di strumenti teorici e sperimentali sviluppati in precedenza nel gruppo per i nanomateriali organici ha portato a studiare i fenomeni di fisiassorbimento e chemiassorbimento che possono avvenire sulle superfici nano-grafitiche. Con il finanziamento della Unione Europea il Prof. Zerbi coordina un Consorzio internazionale costituito dal proprio gruppo e da partners di diverse nazioni europee che lavora sul progetto MAC-MES (Molecular Approach to novel Carbon based Functional Materials) mirato all'utilizzo di questi materiali per due specifici problemi di ovvia ed attuale rilevanza tecnologica: a) *storage* di Idrogeno per applicazioni automobilistiche, b) sviluppo di una nuova generazione di batterie al Litio per *energy storage*. Fa particolarmente piacere rendere edotti i lettori di questa rivista che uno dei giovani laureati in ingegneria dei Materiali nel nostro gruppo, dopo due

► physisorption or chemisorption of molecular hydrogen. Under EU contract Prof. Zerbi is a coordinator of a project MAC-MES (Molecular Approach to Novel Carbon based Functional Materials) aimed at storage of Hydrogen for automotive needs and of Lithium for “energy storage”. Last, but not the least, it is very pleasing to announce that one of the students of the Politecnico who recently graduated in our group is at present professor at MIT (USA) and will teach the first course on nanomaterials and nanotechnology.

anni di post dottorato, è stato recentemente chiamato al MIT (Massachusetts Institute of Technology, USA) come professore per svolgere ricerche nel settore dei Nanomateriali e per tenere il primo corso al MIT di Nanomateriali e Nanotecnologie.