

Giuseppe Zerbi

Recenti sviluppi nella scienza dei materiali organici nanostrutturati: l'intuizione interdisciplinare di Giulio Natta

Recent development of the science of nanostructured organic materials: the intuition by Giulio Natta of the need of an interdisciplinary culture

In the sixth framework program recently launched by the European Union great emphasis and large financial support have been devoted for the development of programs of interdisciplinary education between the various sections of basic and applied sciences. For a constructive advancement of our Society knowledge of chemistry, physics, mathematics and biology must lie as foundations of the culture of all those who deal with technology, applied sciences and material science and vice-versa. Unfortunately until today our universities have developed and rigorously defended many sectorial aspects building cultural and "parochial barriers" to the mutual inter-diffusion of competences. Such mutual interdisciplinary collaboration may seed new discoveries and new devices which any physicist, chemist or engineer, if acting alone, would have never been able even to think of their existence. I'd like simply to refer to a case which I witnessed and lived personally in our Politecnico, in my Department, during the exciting time with Nobel Prize Giulio Natta, just at the beginning of my life as researcher. As shown by the documents carefully and diligently collected by Professor Lido Porri and published in a book dedicated to the Nobel Prize Giulio Natta, in the notebook of Natta on date march 11, 1954 one

Nel sesto programma quadro di recente lanciato dalla Unione Europea grande enfasi e ingenti risorse sono state riservate per lo sviluppo di programmi di istruzione interdisciplinare tra diversi settori delle scienze di base ed applicate. Per un positivo progresso della nostra società le conoscenze di chimica, fisica, biologia devono essere alla base di chi si occupa di tecnologia, di scienze applicate e di materiali e viceversa. Purtroppo, fino ad oggi le nostre università hanno curato e rigorosamente difeso aspetti settoriali erigendo barriere culturali e "parrocchiali" alla interdizione di competenze che potrebbero, con una collaborazione interdisciplinare, portare a nuove scoperte e nuovi dispositivi di cui, se isolati, il fisico o chimico o ingegnere non ne potrebbero neppure concepire la possibile esistenza.

Vorrei con semplicità riferirmi ad un caso vissuto di persona proprio nel nostro Politecnico, presso il mio Dipartimento durante l'intenso ed entusiasmante periodo di ricerca vissuto con il Premio Nobel Giulio Natta proprio agli inizi della mia vita come ricercatore.

Come risulta dai documenti diligentemente raccolti dal Professor Lido Porri e pubblicati in un volume dedicato al Nobel Natta, nella agenda di Natta in data 11 marzo 1954 compare l'annotazione "fatto il Polipropilene". La strada al trionfale sviluppo della Scienza, Tecnologia e produzione industriale delle materie plastiche era aperta e si avviava ad uno sviluppo quasi esplosivo per gli anni successivi. Io cominciai a fare il ricercatore presso il Dipartimento diretto da Natta solo dall'ottobre del 1956 e subito fui trascinato dall'entusiasmo e dalla tensione intellettuale ed umana mirata alla scoperta di nuovi materiali, nuove proprietà e nuovi fenomeni chimici.

Fra i tanti nuovi polimeri che venivano sintetizzati in Dipartimento Natta intuì che si doveva polimerizzare anche l'acetilene; il poliacetilene ottenuto usando i suoi catalizzatori avrebbe dovuto costituire il primo polimero policoniugato a struttura perfetta. Se questo fosse avvenuto il poliacetilene (che, per brevità, indicheremo in questo articolo come "pristino"), secondo quanto si pensava allora, avrebbe dovuto condurre corrente e sarebbe diventato il primo polimero organico conduttore come un metallo. Ovviamente l'interesse era notevole ed i collaboratori di Natta in breve sintetizzarono il materiale (una polvere nera dall'aspetto carbonioso). Le misure di conducibilità elettrica fallirono

can read "fatto il polipropilene" ("we have obtained polypropylene"). A new road was opened to an exciting development of Science, Technology and industrial production of polymeric materials towards an almost explosive development in the next few years.

Only starting from October 1956 I began my work as researcher at the Department of Prof. Natta and I was immediately driven by the enthusiasm and by the intellectual and human tension aimed at the discovery of new materials, new properties and new chemical phenomena.

Among the many polymers which were newly synthesized in the Department, G. Natta had the original idea that also acetylene could be polymerized to polyacetylene; using his catalyst the obtained polyacetylene would have been the first polyconjugated polymer with perfect structure. Natta and coworkers thought that if this had become a reality polyacetylene (which for brevity we'll label as pristine) had to be able to conduct electrical current and should have become the first organic conducting polymer. Obviously the idea was fascinating and the interest was great; Natta's collaborators quickly made the material (a black coal like powder). The conductivity measurements carried out on many samples in various conditions always failed even after so many attempts of purification. Two years later any further attempt was abandoned, the synthesis was published and the whole project evaporated.

In 1975 in Japan, in the laboratory led by professor Shirakawa (today Nobel Prize 2000) polyacetylene was re-synthesized using Natta's method and Natta's Catalyst. We are said that for pure serendipity the pristine materials was exposed to iodine vapors. Since the iodine molecule is capable to withdraw electrons from the molecule of polyacetylene (because of its low ionization potential) the lack of electron within the chain generates an electronic and structural defect positively charged. Conductivity measurements immediately showed that the material was highly conducting and in a relatively short time its conductivity reached that of metallic Copper. With the knowledge of elementary physics we presently handle one can say that iodine had doped polyacetylene, thus generating "charge carriers" which sustain electrical conductivity. The discovery by the Japanese group focussed immediately the interest of chemists because new fields of exciting new chemistry were opened;

anche dopo numerosissimi tentativi di purificazione del materiale. Dopo due anni di lavoro ogni ulteriore tentativo fu abbandonato, venne pubblicata la sintesi ed il tutto passò nel dimenticatoio.

Nel 1975 nel laboratorio giapponese del Professor Shirakawa (oggi premio Nobel 2000) venne rifatta la sintesi del poliacetilene ancora col catalizzatore Ziegler-Natta; si dice per "serendipity" (scoperta che avviene quasi per caso) il materiale "pristino" ottenuto venne esposto a vapori di iodio. Poiché la molecola di iodio è capace di strappare elettroni dalla molecola di poliacetilene (a causa del suo basso potenziale di ionizzazione) viene a crearsi nella catena polimerica un difetto elettronico e strutturale con carica positiva. Misure di conducibilità immediatamente indicarono una elevata conducibilità elettrica che, nel giro di pochi anni, raggiunse quella del Rame metallico. Con le conoscenze della fisica che oggi sono elementari si direbbe che lo iodio aveva "drogato" il poliacetilene creando i "portatori di carica" che generano conducibilità elettrica.

La scoperta dei giapponesi fece scalpore negli ambienti dei chimici perché apriva vastissimi nuovi orizzonti alla chimica, dei fisici perché presentava nuovi fenomeni da capire, dei tecnologi ed industriali che immediatamente sognarono lo sviluppo di dispositivi innovativi. Ho vissuto, personalmente coinvolto, questi anni di intense ricerche che hanno portato al premio Nobel dell'anno 2000 a Shirakawa, McDiarmid e Heeger.

In uno dei primi affollati congressi internazionali su questi specifici argomenti divenne chiaro a tutti che era in atto nel mondo una accanita "chasse aux solitons". I fisici teorici avevano proposto, su base teorica, che il drogaggio del poliacetilene con atomi o molecole capaci di iniettare o togliere elettroni dalla catena di poliacetilene generasse una eccitazione elettronica chiamata "solitone" che era all'origine della conducibilità elettrica. Bisognava trovare evidenze fisiche sulla esistenza di tali eccitazioni; si sussurrava o si conclamava che la "firma" del solitone fosse inequivocabilmente osservata nello spettro vibrazionale infrarosso. Per il sottoscritto che, cresciuto alla scuola di Natta, lavorava da anni nel settore della spettroscopia infrarossa di polimeri organici "la caccia al solitone" divenne una sfida scientifica, culturale e tecnica. Dimostrammo che i segnali osservati in assorbimento nell'infrarosso non erano specifici del solitone ma originavano da una più generale perturbazione indotta dal drogante sulla

physicists had to face the understanding of an unusual phenomenon of conductivity in a kind of soft-matter they were not familiar with; technologists and industry immediately planned the development of innovative devices.

I was personally strongly involved in these kinds of research which also enjoyed the awarding of the Nobel Prize in 2000 to Shirakawa, McDiarmid and Heeger.

In one of the first very crowded meetings on conducting polymers everybody perceived that in the whole world a "chasse au solitons" was strongly going on. Theoretical Physics had proposed, on a purely theoretical basis, that the doping of polyacetylene with atoms or molecules capable of injecting or withdrawing electrons could produce an electronic excitation called "soliton" which was the origin of electrical conductivity. La "chasse au solitons" consisted in finding any kind of experimental physical evidence on the existence of such excitations; it was generally whispered or shouted that the "signature" of solitons could unquestionably be found in the vibrational infrared spectrum.

I was personally tickled by this thought since, being one of the vibrational spectroscopists of organic polymers in Natta's group, such a "chasse" became a scientific cultural, and technical challenge. We have later proved that the signals observed in the infrared absorption spectrum were not specific of the solitons, but originated from a more general structural perturbation induced by the dopant in the molecule of polyacetylene. A whole family of excitations familiar to the world of physics was born; the hunting was extended to locate solitons, polarons, bipolarons, excitons etc. All these excitations justified the observed electrical conductivity as first discovered by Shirakawa and also many additional properties which were discovered later where the interplay between electrons and photons became the dominant factor and made the whole issue so interesting.

As usually in the science of new things, for 5-8 years we learned new chemistry and new physics from polyacetylene spending money and time on a purely basic science since polyacetylene is a material which decays in ten minutes, if left in air, and does not show any possible technological application.

A new interesting world was opened for Materials Science when the communities of physicists and chemists began to talk to each other. The doping

molecola del poliacetilene. Nacque tutta una famiglia di eccitazioni care alla cultura del fisico: si cercarono solitoni, polaroni, bipolaroni, eccitoni ecc. che giustificavano la conducibilità elettrica inizialmente scoperta ed una varietà di proprietà aggiuntive dove il gioco tra elettroni e fotoni divenne determinante e scientificamente entusiasmante. Come sempre nella scienza delle cose nuove per 5-8 anni imparammo la chimica e la fisica sul poliacetilene facendo della ricerca assolutamente di base perché il poliacetilene è un materiale che, in aria, si decompone dopo dieci minuti e non presenta alcuna possibilità di sviluppo per applicazioni tecnologiche. Si è però aperto un nuovo vasto mondo interessante nella scienza dei materiali quando chimici e fisici cominciarono a parlarsi. Il drogaggio del fisico divenne un fenomeno di ossido riduzione per il chimico, solitoni, polaroni e bipolaroni divennero per il chimico rispettivamente radicali liberi, radical/cationi (o radical/anioni), dicazioni o di anioni. Superate le barriere di linguaggio e di mentalità il connubio interdisciplinare fra fisici, chimici teorici e chimici di sintesi portò alla creazione di una grande varietà di nuovi materiali stabili e lavorabili con proprietà mirate elettriche, ottiche ed ottiche non lineari (citiamo ad esempio polipirrol, politiofene, la classe dei poli-para-fenilene vinilene ed alcossiderivati, la classe dei polialchiltiofeni o dei polialcossitiofeni, ecc.).

Il successivo passo è stato quello di coinvolgere i tecnologi e gli ingegneri nei diversi settori di competenza. In questo modo per le comunità di scienziati che hanno voluto accogliere questi nuovi materiali si è creato un nuovo filone culturale tipico di "Scienza e Ingegneria dei materiali policoniugati". Le industrie sono rimaste inizialmente attente osservatrici dell'evoluzione di queste ricerche e poi hanno deciso di entrare e di procedere nella produzione, oggi in costante sviluppo, di dispositivi innovativi in diversi settori.

Il fatto che questi polimeri (opportunamente drogati, chimicamente stabili e lavorabili con tecnologie a basso costo) conducano elettricità ha permesso di produrre e di commercializzare "nasi artificiali" altamente selettivi, sensori per applicazioni industriali e biomediche; sono oggi in produzione transistor completamente fatti di plastica prodotti in grandissima scala ed a bassi costi perfino per dispositivi usa-e-getta. Non si tratta di fare concorrenza al mondo della elettronica dominata ovviamente dal silicio, ma si tratta di produrre dispositi-

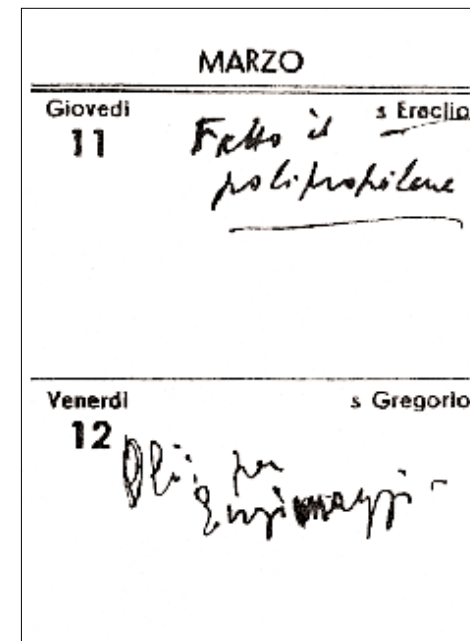
(for the physicists) became a redox reaction for chemists; solitons, polarons and bipolarons became for the chemist free radicals, radical-cation (radical-anion), dications or dianions respectively. Once the potential barrier due only to differences of language and jargon were overcome by physicist, theoretical chemists and synthetic chemists a new age of research started with the production of a large variety of new materials stable and workable with aimed properties in the field of electrical conductivity, linear and non linear optical properties.

Among the materials we quote the most common ones such as polypyrrole, polythiophene, the class of polyalkylthiophenes or polyalcoxythiophenes, polyparaphenylene and its alkoxyderivatives, etc). Next step consisted in driving in such a game the competence of technologists and of various kinds of engineers. In this way for the communities of scientists which had perceived and appreciated the importance of such new materials a new line of thought and of research were generated in the field of Materials Science and Engineering. Industrial companies first watched what was happening and how the research was developing; then they decided to jump into the field and today the production of new polyconjugated materials and of innovative devices is flourishing for various technological applications.

The fact that these polyconjugated materials (suitably doped, chemically stable and workable with cheap technologies) are good electrical conductors has allowed the commercialization of highly selective "artificial noses". Today sensors for industrial or biomedical applications are produced as well as all-plastic transistors are being produced at low cost and on large scale. Nobody wants to fight the use of silicon, but the relevant fact is that it becomes possible to manufacture new and cheap devices which cannot be obtained with silicon.

The interaction of the electromagnetic field with these materials induces electronic transitions complementary or additional to those generated by chemical or electrochemical doping. It then becomes possible to tailor the linear optical properties of these materials (transparency, emissivity, reflectivity, color etc and induce electrical properties: photoconductivity, photovoltaic effects, electroinduced light emission (OLED, Organic Light Emitting Diodes), photochromism etc. All these phenomena occur at very short times of the order of a few femtoseconds. It has been discovered that the same

1. Pagina dell'agenda del Professor Natta, anno 1954
Page of Professor Natta's notebook: 11th March, 1954:
"polypropylene made"



vi complementari che non possono essere ottenuti col silicio.

L'interazione del campo elettromagnetico con questi materiali produce transizioni elettroniche complementari o aggiuntive a quelle indotte nei materiali per drogaggio chimico o elettrochimico. Si possono quindi modulare le proprietà ottiche lineari di questi materiali (trasparenza, emissività, riflettività, colore, ecc.) ed indurre proprietà elettriche: fotoconducibilità, effetti fotovoltaici, emissione di luce elettroindotta (OLED, Organic Light Emitting Diodes), fotocromismo; tutti questi fenomeni

materials show non linear optical properties (non linear variation of the refractive index with the intensity of the incoming electromagnetic field) thus opening the world of photonics (control of light by light) of information technology, image treatment.

The discovery and production of new organic photochromic polyconjugated materials has allowed the researchers of our group at the Politecnico to pave the way to the production of "optical switches", for the development of holographic imaging up to applications in astronomy.

Today Philips produces OLED, Siemens produces "organic chips" consisting of many transistors made with doped polyalkylthiophenes thus opening new fields of applications: large companies such as ST or Pirelli are strongly engaged in the research in this field.

We need to remind that these organic polyconjugated materials have been the precursors and prototypes of "nanostructured materials" at present considered of great relevance in the whole world of Science and Technology. Indeed their properties derive from the confinement of electrons and phonons (in one dimension = nanowires). At present, however, great interest is centered, also in our group, on polyconjugated materials with electron and phonon confinement in two dimensions (graphitic materials, nanotubes) and three dimensions (fullerenes).

In closing this short note I wish to recall again the life I lived with enthusiasm (as said above) in this part of Material Science simply born out of a clever intuition of Natta in 1958. I wish to point out and wish to emphasize that Natta's intuition on Polyacetylene did not find any enthusiastic follower in his Department since we lacked, at that time, of an interdisciplinary culture and a mutual acceptance of various disciplines and scientific mentalities. In 1958 we lost a great opportunity for making once more our Politecnico excellent in the field of science and technology.

The discovery of the stereospecific polymerization was born in our Politecnico, within the Department of Industrial Chemistry, as the result of a close collaboration between many chemists, engineers and technologists (unfortunately we did not include any physicist). The materials planned by Natta and collaborators were synthesized in the laboratories of the Department by a crowd of chemists and the properties of the materials were characterized and

avengono in tempi brevissimi dell'ordine dei femtosecondi. Si è scoperto che gli stessi materiali presentano proprietà ottiche non lineari (variazione non lineare dell'indice di rifrazione del materiale con l'intensità del campo elettromagnetico incidente) aprendo il mondo della fotonica (comandare la luce con la luce), del trattamento delle immagini ecc. La scoperta e la produzione di nuovi materiali organici fotocromici ha permesso ai ricercatori del nostro gruppo di proporre la costruzione di "interruttori ottici", per lo sviluppo del trattamento di immagini per via olografica fino ad applicazioni nel campo della astronomia e nel campo della fotonica.

Oggi Philips produce OLED, Siemens produce "chip" organici costituiti da molti transistor di politiofene drogato per le più svariate applicazioni e importanti Società come la ST o la Pirelli svolgono intense ricerche nel settore.

È necessario qui ricordare che questi materiali organici policoniugati sono stati i precursori dei "materiali nanostrutturati" oggi considerati di grande importanza in tutto il mondo della scienza e della tecnologia. Infatti le loro proprietà originano dal confinamento (in una dimensione) di elettroni e fononi (fili quantici). Oggi sono stati ottenuti, e sono oggetto di studio anche nel nostro gruppo, materiali policoniugati con confinamenti in due dimensioni (materiali grafitici, nanotubi) e tridimensionali (fullereni).

A conclusione di questo breve scritto mi ricollego alla vita da me vissuta con entusiasmo (come accennato all'inizio) in questo settore della scienza dei materiali nata semplicemente da una intuizione di Natta del 1958. Voglio far notare con insistenza che l'intuizione di Natta sul poliacetilene non ebbe seguito ai tempi perché fra noi mancava ancora una cultura interdisciplinare ed una mutua accoglienza delle diverse discipline e mentalità scientifiche. Nel 1958 abbiamo perso un'altra grande occasione per fare grande ancora il nostro Politecnico. La scoperta della polimerizzazione stereospecifica, nata nel nostro Politecnico, aveva già visto all'interno del Dipartimento di Chimica Industriale un esempio di collaborazione stretta fra molti chimici, ingegneri e tecnologi (purtroppo non avevamo coinvolto attivi fisici). I materiali polimerici pianificati da Natta e collaboratori venivano sintetizzati nei laboratori del dipartimento dai colleghi chimici e le proprietà erano caratterizzate e studiate dai colleghi ingegneri con un vicendevole scambio di

studied by our colleagues engineers with a mutual feed-back of criticism and suggestions.

At present an engineer in the field of materials can become an original and creative inventor of new materials and innovative devices only if he has the culture, science and mentality which make him capable to devise and invent new substances with properties aimed at specific new applications (he has to be independent from a common industrial commitment conceived by others and must not depend from a catalogue of already known commercial products). With the collaboration of chemists it will be possible for him to have in his hands the desired material which will be later characterized and then turned into new devices.

Today also at the Politecnico di Milano in the field of materials we have the possibility of generating, nursing and favoring in our students such interdisciplinary education whose need was shown by Natta already almost half a century ago. The Politecnico di Milano offers a course on Material Engineering. As teachers in these courses we have the responsibility with respects to the students who have to face, professionally, in the near future a world dominated by new technologies and new materials. We have to wisely accept the new, we should not restrict ourselves in our circle, even if important; we should not react allergically to an interdisciplinary exchange of ideas and we should be open to other disciplines which are at present offered by modern science and technology. I believe that the field of innovative nanostructured materials as presented above is a technological challenge already bravely faced with success by many universities abroad and by a few also in Italy; I do hope that our Politecnico will not back out from such a challenge.

critiche e suggerimenti.

Oggi un ingegnere nel settore dei materiali può essere originalmente e culturalmente creativo (ed indipendente da una semplice commessa industriale pensata da altri o da un catalogo di prodotti già commerciali e noti) per lo sviluppo di dispositivi innovativi e produzioni nuove se ha la cultura, la scienza e la mentalità che lo rendono capace di progettare nuovi prodotti con le proprietà mirate a certe applicazioni. Con la collaborazione del chimico gli sarà possibile venire in possesso del prodotto progettato che poi potrà essere caratterizzato e trasformato in opportuni oggetti o dispositivi nuovi. Oggi anche nel nostro Politecnico abbiamo la possibilità di generare, coltivare e favorire negli studenti questa formazione interdisciplinare nel settore dei materiali con il Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali. La responsabilità che abbiamo come docenti nei confronti dei nostri studenti (futuri professionisti in un mondo dominato da nuove tecnologie e nuovi materiali) è quella di accettare e favorire il nuovo, di non chiudersi nel proprio, pur importante e grande orticello, e di non sentire una repulsione allergica ad un colloquio e ad una apertura culturale interdisciplinare con altre discipline e con ciò che di nuovo oggi il mondo della scienza e della tecnologia dei materiali ci offre.

Credo che il settore dei materiali innovativi nanostrutturati descritti sopra costituisca una sfida tecnologica già affrontata coraggiosamente e con successo da molti atenei stranieri e da alcuni anche in Italia; mi auguro che il Politecnico affronti con coraggio questa sfida.