

Proprietà ottiche di Cristalli di Polimeri

di Andrea Benassi**, Andrea Ferretti*, Carlo Cavazzoni

* INFN-CNR national research center on nanoStructures and bioSystems at Surfaces (S3)

** Dipartimento di fisica, Università degli studi di Modena e Reggio Emilia

The activity of the PhD fellowship in collaboration with S3 (INFN-CNR National Research Center) has been focused on developing computing codes oriented to the optical and surface properties calculation of systems of interest for both solid state physics and organic-inorganic chemistry. The codes developed have led to scientific collaboration with other user to calculate optical properties of crystal polymers.

CINECA, attraverso un accordo con l'università di Modena ed il centro INFN-CNR S3 (nanoStructures and bio-Systems at Surfaces), ha finanziato una borsa di studio di dottorato con lo scopo di integrare il curriculum di studi in fisica della materia con approfondimenti relativi alle tecniche di high performance computing. La scuola di dottorato in fisica e nanoscienze dell'Università di Modena, a cui affeziona la borsa di dottorato, si occupa della formazione scientifica promuovendo la frequentazione di corsi, scuole e workshop nazionali ed internazionali. Il CINECA invece provvede alla formazione tecnica computazionale attraverso le scuole estive e l'organizzazione di numerosi corsi. Inoltre, per la riuscita della ricerca risulta molto importante la costante interazione con il Gruppo Supercalcolo, che supporta il lavoro di implementazione, parallelizzazione ed ottimizzazione dei codici. Qui di seguito è riportato uno studio delle proprietà dei cristalli di polimeri, ambito di ricerca multidisciplinare nel quale le simulazioni al computer risultano essere fondamentali per una approfondita comprensione dei processi chimico-fisici coinvolti. In relazione a questi sistemi le tecniche numeriche ed i codici sviluppati nell'ambito del dottorato hanno portato un importante contributo.

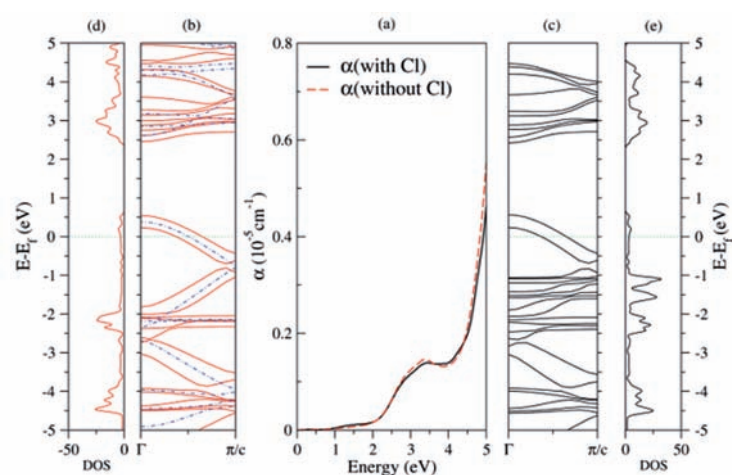
L'ambito della ricerca

I cristalli di polimeri rappresentano un interes-

sante campo di ricerca che si pone a confine tra chimica e fisica della materia condensata. Dallo studio di questi sistemi emergono interessanti quesiti teorici nonché importanti prospettive di applicazioni tecnologiche. I polimeri conduttori sono tipicamente sistemi coniugati in cui i legami π , delocalizzati su più atomi, forniscono condizioni favorevoli alla mobilità dei portatori di carica. In un cristallo di polimeri conduttori si può distinguere un trasporto intracatena, mobilità di elettroni lungo una stessa catena polimerica, ed uno intercatena, mobilità tra catene polimeriche vicine. I due tipi di trasporto possono essere modulati attraverso la scelta dell'opportuna distanza intercatena e del tipo di sostituenti che si alternano lungo la catena principale. Inoltre le proprietà di conduzione dei cristalli

Optical properties of Crystal Polymers

Figura 1: spettri a bande e coefficiente di assorbimento per il polimero ES-II in presenza o meno dei controioni di cloro



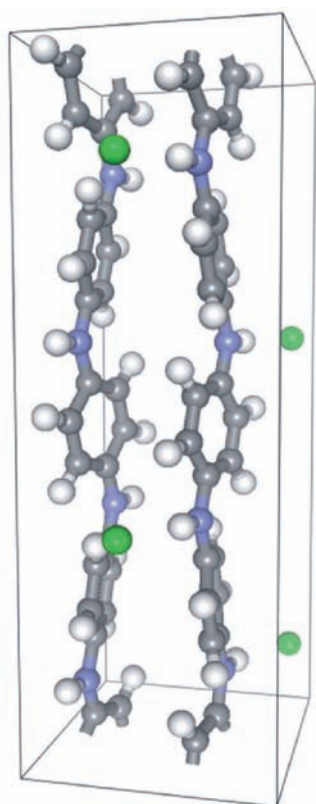


Figura 2: gli andamenti del coefficiente di assorbimento per i polimeri ES-II ed EB-II

di polimeri coniugati possono essere modulate tramite drogaggio elettrochimico. Fra tutti i polimeri conduttori, le polianiline (PANI) sono stati il primo esempio di polimero coniugato semiconduttore (emeraldina base EB) convertibile, tramite reazione di protonazione, in una forma conduttrice (emeraldina sale ES). In passato si è dimostrato che, utilizzando come solvente acido cloridrico, si ottengono due differenti classi di polimeri conduttori (ES-I ed ES-II). Recentemente le proprietà elettroniche e strutturali di singole catene polimeriche di EB ed ES sono state studiate tramite calcoli ab-initio nell'ambito della teoria del funzionale densità (DFT). Inoltre simulazioni di dinamica molecolare Car-Parrinello sono state impiegate per lo studio delle modifiche strutturali delle catene polimeriche durante la reazione di protonazione. Dai calcoli è emerso un drastico riarrangiamento della struttura ES-II rispetto alla base di partenza EB-II, in pieno accordo con i dati sperimentali. Allo scopo di confrontarsi con misure di proprietà ottiche recentemente apparse in letteratura, sono state eseguite alcune simulazioni DFT su un cristallo 3D di emeraldina nelle configurazioni EB-II ed ES-II. Le simulazioni sono state eseguite con il pacchetto di codici Quantum Espresso, facendo in particolare uso del codice DFT in onde piane PWscf. Per investigare le proprietà ottiche è stato sviluppato EPSILON, un nuovo codice attualmente distribuito con il pacchetto Quantum Espresso sotto licenza GPL. A partire da autovalori ed autofunzioni calcolate tramite PWscf, EPSILON è in grado di calcolare le proprietà dielettriche del sistema di interesse tramite il formalismo perturbativo standard per sistemi non interagenti. La Figura 1 mostra spettri a bande e coefficiente di assorbimento per il polimero ES-II in presenza o meno dei controioni di cloro. Si noti come la presenza dei controioni del solvente dopante non produca significative variazioni del coefficiente di assorbimento. Possiamo concludere che la risposta ottica del cristallo di polimeri dipende esclusivamente dalla configurazione strutturale assunta dopo la protonazione. I risultati ottenuti per le varie proprietà dielettriche sono, ad eccezione della

conducibilità, in soddisfacente accordo con gli andamenti sperimentali. Dal confronto fra risultati numerici e dati sperimentali emerge un buon accordo su posizione ed ampiezza dei picchi. Questi dati potrebbero essere utilizzati per meglio comprendere la composizione dei campioni sperimentali che, è noto, sono composti complessi in cui la fase cristallina coesiste con quella amorfa. In sistemi cristallini e amorfi con forti anisotropie, quali quelli da noi presi in esame, ci si attende che gli effetti dei campi locali apportino un notevole contributo correttivo al calcolo delle proprietà ottiche. Nonostante l'accordo soddisfacente fra teoria ed esperimento, per avere una corretta descrizione delle proprietà ottiche è opportuno introdurre correzioni many-body. Infine, sarebbe possibile includere nel calcolo degli spettri l'effetto di rilassamento dovuto all'estrazione di un elettrone, in modo da potersi confrontare con spettri di fotoemissione, oppure l'interazione elettrone-lacuna, così da rappresentare propriamente gli spettri di assorbimento. Al fine di includere tutti questi effetti nel calcolo degli spettri, è prevista, a breve termine, una fase di test atta a valutare le performance del codice SAX e a stimare la sua reale efficacia sui sistemi d'interesse. SAX è stato scritto per il calcolo di proprietà ottiche in teoria delle perturbazioni a molti corpi. Allo stato attuale il codice è in grado di eseguire calcoli di fotoemissione all'interno dell'approssimazione GW e assorbimento ottico risolvendo l'equazione di Bethe-Salpeter.

Per ulteriori informazioni:

superc@cineca.it

<http://www.s3.infm.it>

<http://www.quantum-espresso.org>

<http://www.sax-project.org>

I risultati della ricerca sono discussi dettagliatamente nell'articolo *Optical Properties of Emeraldine Salt Polymers from Ab Initio Calculations: Comparison with Recent Experimental Data*. R. Colle et al. *J. Phys. Chem B*. 111, 2800. doi:10.1021/jp001989e

doi:10.1388/notizie-58-02