



I pionieri dell'optoelettronica plastica

di Fabio Biscarini

Il Premio Italgas 2001, assegnato ex-aequo a Richard Friend e a Jean-Luc Brédas, è il riconoscimento dell'importanza dell'optoelettronica plastica. Una tecnologia innovativa basata su film sottili di materiali semiconduttori coniugati, che ha aperto la strada ad una nuova elettronica integrata, dove i componenti sono interamente realizzati con materiali organici.

Il Premio Italgas per la Ricerca e l'Innovazione Tecnologica 2001, conferito ex-aequo a Richard Friend, Cavendish Professor of Physics dell'Università di Cambridge (UK), e a Jean-Luc Brédas, direttore del Centre de Recherche sur l'Électronique et Photonique Moleculaires, dell'Università di Mons-Hainaut (Belgio), è un riconoscimento ad una tecnologia innovativa basata su film sottili di materiali semiconduttori coniugati (polimeri, molecole, composti di coordinazione) denominata optoelettronica plastica. Partita con il lavoro pionieristico di Friend sui diodi emettitori di luce a base di polimeri coniugati, l'optoelettronica plastica è riuscita a trasformarsi in meno di dieci anni in una nuova e concreta opportunità di sviluppo industriale per i paesi ad elevato know-how tecnologico. Ha aperto la strada verso un'elettronica integrata organica, dove i diversi componenti di un circuito (transistor, diodi, elettrodi, connessioni, strati dielettrici, e di supporto) sono interamente realizzati con materiali organici. Un'elettronica di consumo dove i materiali, i processi di fabbricazione, di smaltimento o riciclaggio, costano poco, sono biocompatibili e il loro impatto ambientale è basso, avrà un enorme impatto nella nostra vita di tutti i giorni. Basti pensare a televisori e display elettroluminescenti, senza tubo catodico e ad elevata luminosità, che si possono appendere come un quadro, piegare in tasca o avvolgere su superfici curve. Oppure alla carta elettronica, un quotidiano o un libro che si sfoglia su un singolo foglio. Oppure ancora a sensori, celle fotovoltaiche, fotodiodi che si possano integrare nei tessuti, pellicole, oggettistica, strumenti. Oppure, all'etichetta intelligente, che sostituirà il codice a barre, in cui nel chip di plastica verrà immagazzinata e resa leggibile tutta la storia del prodotto, incluso ad esempio il modo corretto di utilizzo, l'avviso della scadenza, il protocollo per il riciclaggio. Tutto questo è stato fortemente stimolato dalle scoperte di Richard Friend.

Fabio Biscarini, Cnr-Istituto di Spettroscopia Molecolare, Via P. Gobetti 101, 40129 Bologna

L'optoelettronica plastica ha generato decine di piccole imprese di tipo spin-off in Europa e Usa, e ha spinto praticamente tutte le grandi industrie di semiconduttori ed elettronica di consumo europee, americane ed asiatiche, ad entrare in questo settore con investimenti, ricerca, fino ad arrivare alla produzione di dispositivi elettroluminescenti a base di materiali coniugati da circa un anno da parte di Philips e Pioneer. L'Ue ha fortemente investito nei suoi programmi di ricerca per lo sviluppo sostenibile e la società dell'informazione in questa direzione sin dal III programma quadro. Come ritorno, grazie al trasferimento tecnologico della ricerca europea, si può dire che l'Europa ha, a tutt'oggi, la leadership tecnologica nell'optoelettronica plastica.

Per capire la ragione di questo enorme occorre partire dagli aspetti fondamentali dell'optoelettronica organica e quindi comprendere l'importanza della ricerca di Friend e Brédas.

In un dispositivo elettroluminescente, ad esempio un diodo emettitore di luce (Led) gli elettroni e le lacune vengono iniettati da elettrodi opposti rispettivamente nella banda di conduzione e di valenza di un semiconduttore forzando una corrente elettrica attraverso la giunzione catodo-semiconduttore-anodo. Le cariche di segno opposto nel semiconduttore interagiscono formando una nuova specie chiamata eccitone che può muoversi nel semiconduttore, fino a decadere allo stato fondamentale emettendo un fotone.

L'idea perseguita verso la fine degli anni Ottanta da Friend è stata quella di sostituire il semiconduttore inorganico (es. GaAs) con un film sottile di materiale polimerico dotato di un esteso sistema di elettroni pi-greco. Il contesto in cui nasce e si afferma il lavoro di Friend è quello dei semiconduttori organici. Il trasporto di eccitoni in solidi molecolari organici coniugati era conosciuto ed intensamente studiato sino dagli anni Settanta. Il trasporto di carica con elevate mobilità di carica era già stato dimostrato in cristalli organici tramite fotoiniezione ed esperimenti di tempo di volo. La scoperta del carattere metallico nel poliacetilene da parte di Heeger, McDiarmid e Shirikawa, premi Nobel per la Chimica nel 2000, aveva poi aperto l'idea che materiali organici e polimerici potessero essere utilizzati come conduttori. Tuttavia i tentativi di realizzare dispositivi a base di solidi molecolari (cristalli o film spessi) fallivano a causa di voltaggi di operazione troppo elevati e tempi di vita molto corti. Inoltre, i materiali disponibili erano relativamente limitati. I primi Led a base di film sottili molecolari (<100 nm di spessore) erano stati dimostrati da Ching Tang alla Kodak a metà degli anni Ottanta usando tris-idrossichinolina-alluminio (III) ed ammine organiche sublimati in alto vuoto. In questo modo, le tensioni di operazione si potevano abbassare da 1000 a 10 V rispetto a cristalli di spessore di 10 micrometri.

Friend ha esteso ai polimeri coniugati l'uso del film sottile nei dispositivi, ma in aggiunta ha dimostrato come polimeri coniugati

gati possono essere utilizzati per realizzare dispositivi con prestazioni elevate. I vantaggi sono quelli di un materiale facilmente processabile per *spin coating* da soluzione, quindi una tecnologia di fabbricazione bassa, compatibile con la tecnologia planare dell'elettronica tradizionale, ma anche con materiali non convenzionali, ad esempio substrati di materiale plastico o flessibile. Inoltre, si possono avere a disposizione materiali le cui proprietà elettriche ed ottiche sono controllate attraverso la struttura chimica, e quindi la sintesi chimica assume un'importanza cruciale. Usando i polimeri semiconduttori, Friend è stato il primo a dimostrare il corretto funzionamento di transistor ad effetto di campo (1988), diodi emettitori di luce (1990), fotodiodi (1995), laser pompati otticamente (1996), e circuiti di transistor stampati direttamente mediante tecnologia ink-jet (2000). Il suo lavoro ha rivoluzionato la comprensione delle proprietà dei semiconduttori organici, dimostrando come sia possibile realizzare l'optoelettronica e l'elettronica plastica.

Friend ed i suoi collaboratori hanno dovuto costruire la conoscenza di base di un semiconduttore organico in un dispositivo, a cominciare dalla struttura elettronica di un polimero coniugato, dalle interfacce tra l'organico e l'elettrodo e dalla loro influenza nei fenomeni di iniezione e trasporto, dall'energetica dei processi di ricombinazione e decadimento radioattivo, dal bilanciamento delle cariche di segno opposto nella giunzione in maniera da definire una regione di emissione ottimale per l'eccitatore. Hanno dovuto risolvere svariati problemi tecnologici, come la scelta e processabilità di materiali organici su superfici di elettrodi (ossido di indio stagno, metalli a bassa funzione lavoro), la loro purificazione e la preparazione delle interfacce. E soprattutto, grazie alla collaborazione con Andrew Holmes, professore al Dept. of Chemistry di Cambridge, hanno dovuto disegnare e sintetizzare materiali polimerici e loro precursori facilmente processabili, in grado di soddisfare ai requisiti di purezza ed elettroluminescenza ad alta resa. Tra questi, si deve ricordare il poli-(fenilenevinilene) (Ppv), che è il polimero per Led maggiormente utilizzato.

In questo contesto, Brédas ha svolto un ruolo complementare

ma estremamente importante per il successo della ricerca di Friend, in quanto ha sviluppato gli strumenti teorici per descrivere la struttura elettronica dei grandi sistemi organici e polimerici di interesse. La ricerca di Brédas è basata su metodi semiempirici in cui vengono introdotte le correlazioni elettrone-elettrone e le interazioni a molti corpi, e lo sviluppo di modelli per descrivere i fenomeni di eccitazione e rilassamento radiativo. In questo modo, si è potuto dimostrare come la lunghezza di coniugazione in un polimero non rigido sia limitata a non più di una decina di unità monomeriche, e che quindi l'idea di una banda di conduzione delocalizzata lungo la catena polimerica non sia realizzabile. Brédas ha perseguito la comprensione della struttura elettronica di polimeri coniugati su metalli e della possibile "chimica" che avviene a queste interfacce, e l'interpretazione mediante modelli degli esperimenti di spettroscopia di fotoelettrone. Grazie alle predizioni che emergevano dalla ricerca di Brédas, sono state disegnate parecchie specie coniugate con proprietà ottimali per i dispositivi elettroluminescenti, ed il suo lavoro è una chiara dimostrazione di *chemical tailoring* realizzato con approcci della chimica quantistica.

Per perseguire l'idea di Led a base polimerica, Friend ha integrato capacità e conoscenze che vanno dalla chimica di sintesi, alla chimica fisica dei polimeri e delle interfacce, alla spettroscopia ed ottica, alla teoria e modellizzazione, alla fisica dello stato solido e dei dispositivi. La visione della scienza di Friend è genuinamente interdisciplinare, ed il suo lavoro è uno degli esempi migliori di come i confini tra le discipline siano permeabili e debbano essere rimossi per raggiungere obiettivi di ampio respiro. Friend è stato tra i primi scienziati accademici europei a comprendere l'importanza della proprietà intellettuale delle proprie scoperte, e tutelando tramite brevetti seguiti poi dalla pubblicazione scientifica. Questo ha permesso a Friend di fondare Cambridge Display Technology Ltd., uno degli spin-off di maggiore successo, focalizzato sui Led polimerici, e più recentemente Plastic Logic Ltd., sui transistor organici.

Brédas ha saputo creare e fare crescere un gruppo di chimica teorica sui materiali coniugati di fama internazionale all'Università di Mons-Hainaut, che è l'università di più recente costituzione nella regione più depressa del Belgio. La sua attività ha permesso di allacciare strette collaborazioni con tutti i maggiori centri di ricerca accademica ed industriale nell'ambito dei materiali coniugati. Brédas incarna il moderno scienziato europeo, perfettamente integrato nell'ambito comunitario della ricerca in parecchi progetti transnazionali. Il suo dinamismo ha stimolato la creazione di un parco tecnologico a Mons in cui opera il suo gruppo costituito da circa 25 giovani ricercatori, postdoc e studenti di PhD. Dal 1999, si è trasferito presso la University of Arizona a Tucson come Professore di chimica presso il nuovo Centro di Eccellenza di Fotonica ed Ottica non Lineare, mantenendo ancora grande parte dell'attività a Mons. Le aspettative della comunità scientifica verso questa nuova esperienza di Brédas riguardano la modellizzazione di processi a due fotoni mirati alla fabbricazione di nanostrutture tridimensionali in polimeri fotosensibili, le cui applicazioni potrebbero avere una ricaduta in campo biomedico.

Il Premio Italgas

Il Premio Italgas per la Ricerca e l'Innovazione Tecnologica ha lo scopo di incentivare la creazione di valore aggiunto in campo scientifico, tecnologico e socio economico, per il progresso civile e sociale. Viene conferito a rilevanti contributi per l'avanzamento nella ricerca scientifica e tecnologica, realizzati negli ultimi cinque anni nell'Unione Europea nei settori Energia e Ambiente, Tecnologie dell'Informazione e Comunicazione, Scienze Molecolari Applicate. Il Premio è aperto a candidature che si originano nei Paesi della UE, dell'Europa Centrale e Orientale e dell'area del Mediterraneo. Istituito nel 1987 in occasione del 150° anniversario della fondazione della Società Italiana per il Gas, da allora il Premio è stato attribuito a numerosi ricercatori europei. Il Comitato del Premio, presieduto dal Presidente Italgas, è costituito dai rappresentanti Eni, Cnr ed Enea e da una decina di esponenti del mondo della ricerca internazionale.

Segreteria Premio Italgas

Via XX Settembre, 41

10121 Torino

Tel 011 2394226 Fax 011 2394306

Segreteria.Premio@Italgas.it

www.italgas.it/premio - www.premioitalgas.org



Progettazione di farmaci assistita da computer

di Pierfausto Seneci

Il Premio Italgas 2001 per la sezione Scienze Molecolari Applicate è stato assegnato a William G. Richards per le sue ricerche nel campo della progettazione razionale di farmaci innovativi.

Per chi lavora attivamente nel campo della ricerca farmaceutica, e perciò ben conosce le tecniche di disegno razionale di farmaci, il nome di William Graham Richards non è certo ignoto; per tutti sarà comunque interessante ricapitolare brevemente alcuni dei punti chiave del suo percorso professionale.

Richards ha da sempre esercitato la sua attività all'interno dell'Università di Oxford, nella quale dal 1997 ricopre il prestigioso ruolo di Chairman of Chemistry (vale la pena ricordare che il dipartimento di Chimica ad Oxford è il più grande nella cosiddetta "civiltà occidentale"). Ciò non gli ha impedito di avere due importanti esperienze come Visiting Professor prima a Berkeley (1975-76) e poi a Stanford (1978-82).

I suoi interessi sono sempre stati, e sono tuttora legati al cosiddetto *Computer-Aided Molecular Design* (Camd), applicato alla ricerca farmaceutica e in particolare allo sviluppo di nuove metodologie computazionali. Un lungo ed accurato lavoro lo ha portato ad essere considerato fra i pionieri prima, e tra i maggiori esperti ora, del settore; come testimoniano gli oltre 300 lavori originali e i 15 libri di cui è autore o editore. Mi preme però sottolineare un aspetto forse meno conosciuto, ma altrettanto importante contenuto nel curriculum vitae di Richards e cioè il suo costante legame con il mondo industriale applicativo attraverso alcune specifiche compagnie private. In primis, egli è stato un fondatore di Oxford Molecular Ltd., un'azienda leader nel settore del disegno razionale di molecole, dove ha ricoperto il ruolo di Chairman fino al 1993 e di Technical Director fino al 1999. Inoltre è tuttora coinvolto, come membro del Board of Directors, in aziende quali Peratech Ltd. (materiali tecnologicamente avanzati). In più, è stato (Advent EuroFund, 1982-90) ed è tuttora attivo nell'incentivare l'applicazione della ricerca di base in ambito industriale: ad esempio, è nel Board of Directors di Catalyst Biomedica Ltd. (una sussidiaria del Wellcome Trust) e soprattutto di Isis Innovation Ltd., il "braccio armato" dell'Oxford University, che appunto supporta i ricercatori ad Oxford con consulenze commerciali, assistenza brevettuale e legale, e negozia accordi di *spin-out* atti a creare piccole compagnie per sfruttare commercialmente ed applicativamente le scoperte portate a compimento nell'ambito universitario.

Pierfausto Seneci, Director of Chemistry, NAD AG, Monaco, Germania

Passando all'aspetto più squisitamente scientifico del suo lavoro mi riferirò ad un esempio significativo recente. Nel 1999 il gruppo di Richards ha introdotto un nuovo metodo per la generazione di modelli computazionali che predicono l'attività di molecole strutturalmente affini a partire da un set di molecole standard per cui l'affinità, o binding, è nota (*W. Graham Richards et al., J. Med. Chem.* **42**, 573-583 (1999)). Questo metodo, chiamato Somfa (*Self-Organizing Molecular Field Analysis*) consiste nel posizionare le molecole standard (che possono essere perfino una sola, ma preferenzialmente devono essere alcune e contenere esempi di forte attività e di nessuna attività sul target considerato) in una griglia tridimensionale che permetterà di creare le cosiddette 3D-Qsar (relazioni quantitative struttura-attività tridimensionali). Le molecole componenti lo standard set sono innanzitutto ottimizzate in termini di conformazione(i) a minima energia e poi sovrapposte, a dare un set tridimensionale che viene introdotto nella griglia tridimensionale. Ogni punto di incrocio, o nodo, della griglia caratterizza le proprietà di ogni molecola riguardanti la sua forma e dimensione (valore 1 quando la superficie di Van der Waals comprende il nodo, valore 0 quando il nodo è al di fuori della superficie) e le sue proprietà elettrostatiche, calcolate attraverso la carica parziale allocata in corrispondenza dell'incrocio stesso. Ogni molecola viene quindi parametrizzata e ad ognuna viene associato il dato biologico di interesse: nel lavoro in questione 21 derivati steroidei sono serviti come standard set esibente diversa affinità sul target Cbg (corticotropin-binding globulin).

Una particolarità del sistema è che poi, allo scopo di creare un modello predittivo affidabile, i valori associati ad una molecola per un nodo sono moltiplicati per un fattore legato all'attività della molecola: tipicamente, prodotti attivi sono moltiplicati per 1 (cioè il valore è inalterato), prodotti completamente inattivi per -1 (cioè diventano di segno negativo) e prodotti ad attività debole per 0, cioè questi ultimi vengono scartati. Ciò permette di polarizzare la parametrizzazione predittiva sugli estremi, evitando che prodotti a debole attività influenzino troppo il modello e lo rendano meno predittivo. Successivamente, il modello creato a partire dal set standard è stato usato per predire l'attività di 22 steroidi addizionali: i valori ottenuti usando Somfa si sono rivelati in buon accordo con i valori sperimentali (conosciuti) degli stessi prodotti. In più, il metodo si è dimostrato equivalente, se non migliore, dello standard industriale corrente (Comfa, commercialmente disponibile attraverso Tripos) nell'analisi del sopra menzionato set di steroidi e anche di un set di 35 sulfonammidi (17 usate come standard set, 18 come test per il modello predittivo) che hanno attività variabili come inibitori dell'endotelina.

In conclusione, un'ottima scelta quella effettuata dalla Commissione Selezionatrice del Premio Italgas, che ha privilegiato una personalità di alto valore scientifico ma anche di sicuro impatto sul mondo industriale.