



# LA FISSIONE DI SINGOLETTO STUDIATA AL COMPUTER

**L'attività legata al "Premio Giuseppe Del Re" della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale (DCTC) ha riguardato lo studio del processo di fissione di singoletto in due diversi tipi di materiali, ovvero i cristalli molecolari e i dimeri covalenti. Il lavoro di ricerca, svolto eseguendo simulazioni al computer mediante metodi di chimica computazionale, ha permesso di acquisire una migliore conoscenza della fissione di singoletto e di progettare nuovi materiali.**

Il lavoro di ricerca per il quale ho ricevuto il "Premio Giuseppe Del Re" riguarda lo studio svolto durante il mio dottorato di ricerca (2017-2020) presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa, sotto la guida dei proff. Maurizio Persico e Giovanni Granucci. L'oggetto dello studio è stato un processo chiamato "fissione di singoletto" (*singlet fission*) che permette di trasformare i fotoni della luce solare con energia più elevata in pacchetti di energia più piccoli [1]. Questo viene svolto tramite la conversione di uno stato elettronico eccitato di singoletto ( $S^*$ ), generato per assorbimento

della luce, in due stati di tripletto (TT), ciascuno con energia pari a circa la metà di quella dello stato iniziale  $S^*$  (Fig. 1).

La fissione di singoletto ha recentemente suscitato un notevole interesse nella comunità scientifica per la sua possibile applicazione nei dispositivi fotovoltaici. Infatti, è stato dimostrato che il processo può portare ad un aumento limite massimo di conversione di energia solare in corrente elettrica da circa 33% a quasi 50% [2]. Inoltre, negli ultimi anni sono stati identificati ulteriori possibili applicazioni della fissione di singoletto, come gli *organic light-emitting diodes* (OLED), il *quantum computing* e la terapia fotodinamica per il trattamento dei tumori. I numerosi lavori di ricerca svolti negli ultimi due decenni hanno permesso di acquisire una conoscenza piuttosto dettagliata della fissione di singoletto. Tuttavia, alcuni aspetti del processo risultano ancora oscuri. Inoltre, il suo utilizzo nei dispositivi fotovoltaici è stato finora limitato dalla scarsità di materiali noti in grado di dare fissione di singoletto. Il mio lavoro di ricerca si è quindi focalizzato sia sullo studio dei meccanismi alla base del processo, sia sulla ricerca di nuovi materiali per la fissione di singoletto. Questo è stato svolto eseguendo simula-

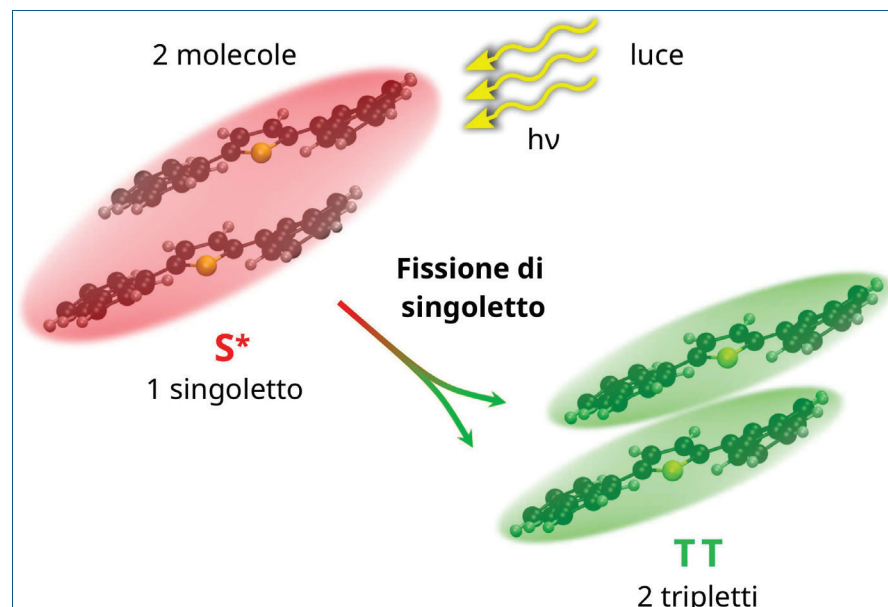


Fig. 1 - Rappresentazione schematica del processo di fissione di singoletto, indotto dall'assorbimento della luce

A Davide Accomasso è stato assegnato Premio "Giuseppe Del Re" 2022 dalla Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della SCI.

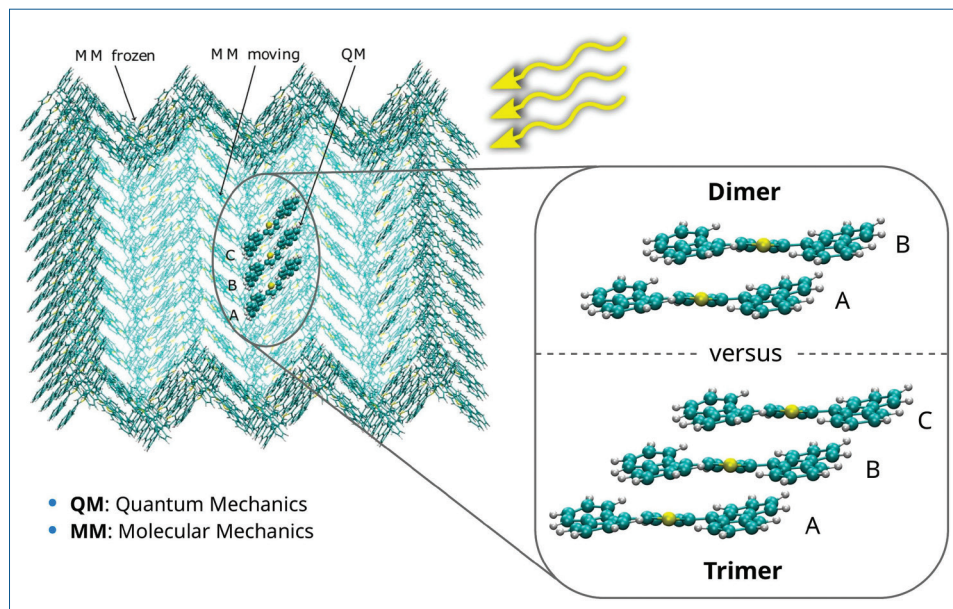


Fig. 2 - I modelli di dimero e trimero usati nelle simulazioni di fissione di singoletto in un materiale solido cristallino [3]

zioni al computer, usando programmi e metodi di chimica computazionale.

Nel primo lavoro di ricerca del mio periodo di dottorato, ho analizzato la fissione di singoletto in materiali chiamati cristalli molecolari, ovvero solidi formati da molecole disposte in modo ordinato. In particolare, ho esaminato i possibili effetti sulla fissione di singoletto causati dall'estensione degli stati eccitati su più di due molecole, chiamati "effetti di delocalizzazione". Per fare ciò, ho svolto e confrontato due diversi tipi di simulazioni: i) un primo tipo in cui è stata simulata la fissione di singoletto in due molecole (un dimero) nel loro ambiente cristallino, ii) simulazioni simili a quelle del primo tipo in cui però sono state considerate tre molecole (un trimero), invece che solo due (Fig. 2). Da questo studio è emerso che gli effetti di delocalizzazione favoriscono la fissione di singoletto nel materiale considerato. Infatti, il processo è risultato più efficiente nelle simulazioni basate sul modello del trimero, rispetto a quelle del dimero [3]. Inoltre, le simulazioni basate sul trimero hanno mostrato la possibilità di scindere il singoletto iniziale in tre triplette (anziché solo due), un processo assente nel modello del dimero.

In seguito, mi sono concentrato sullo studio della fissione di singoletto in sistemi chiamati "dimeri covalenti", in cui due unità molecolari equivalenti (i monomeri) sono legate tra loro tramite legame chi-

mico a formare una molecola più grande (un dimero). In particolare, abbiamo proposto una nuova strategia di progettazione di dimeri covalenti per la fissione di singoletto. Questa strategia prevede: i) la ricerca delle orientazioni relative dei monomeri più favorevoli al processo, ii) la successiva realizzazione di tali orientazioni relative ottimali nel dimero covalente, mediante opportuna unione dei monomeri. La procedura è stata poi utilizzata per progettare diversi dimeri covalenti di un composto (monomero) chiamato "methylene-locked 1,3-diphenyl-isobenzofuran" (ML-DPBF), anch'esso proposto durante il mio lavoro di dottorato [4].

Due di questi nuovi dimeri (D1 e D2, vedi Fig. 3) sono stati oggetto di un successivo studio, in cui abbiamo verificato l'adeguatezza di queste moleco-

le.

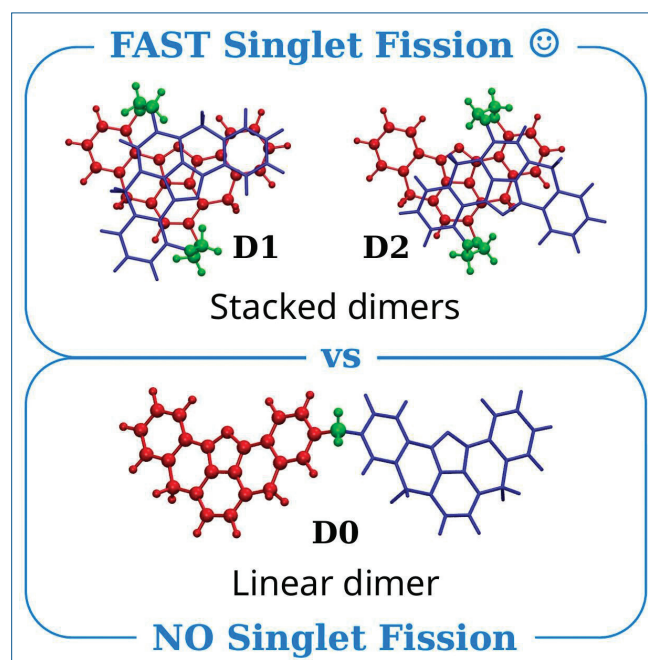


Fig. 3 - Dimeri covalenti per la fissione di singoletto studiati mediante simulazioni computazionali [5]. In ciascun dimero, i due monomeri sono rappresentati in rosso (monomero A) e blu (monomero B), mentre i gruppi leganti sono mostrati in verde

le per la fissione di singoletto. Dal nostre simulazioni è emerso che in entrambi i dimeri **D1** e **D2** il processo di fissione di singoletto avviene in modo efficiente, con rese di tripletto vicine al valore massimo possibile di 200% [5]. Nello stesso lavoro, abbiamo considerato un terzo dimerico di ML-DPBF (**D0**, Fig. 3), in cui i due monomeri assumono un'orientazione relativa non ottimizzata per la fissione di singoletto. In questo caso, le nostre simulazioni hanno mostrato che nel dimerico **D0** il processo non avviene, dimostrando così l'importanza dell'orientazione relativa dei monomeri nel processo di fissione di singoletto. Le simulazioni del lavoro di ricerca premiato hanno impiegato metodi di chimica computazionale già sviluppati e collaudati in precedenza. Tuttavia, l'analisi dei risultati ottenuti dalle simulazioni è stata svolta prevalentemente sfruttando una procedura sviluppata all'inizio del mio periodo di dottorato [6]. Questo metodo si è infatti rivelato fondamentale non solo per la comprensione dettagliata delle nostre simulazioni, ma anche per la progettazione di nuovi materiali per la fissione di singoletto.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6891.
- [2] M.C. Hanna, A.J. Nozik. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 1.
- [3] D. Accomasso *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2020, **152**, 244125.
- [4] D. Accomasso *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2022, **427**, 113807.
- [5] D. Accomasso *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 21897.
- [6] D. Accomasso *et al.*, *ChemPhotoChem.*, 2019, **3**, 933.

### In-silico Study of Singlet Fission

The research activity awarded with the “Giuseppe Del Re Prize” by the Division of Theoretical and Computational Chemistry (DCTC) of the Italian Chemical Society (SCI) mainly concerns the study of singlet fission in two different types of materials, *i.e.* molecular crystals and covalent dimers. This research study, carried out by performing computational simulations, allowed to achieve a better understanding of singlet fission, as well as to design new materials.