

## PROGETTO DI RICERCA

### Titolo dell'assegno di ricerca

*Modellistica molecolare delle proprietà strutturali e di trasporto misto elettronico-ionico di materiali organici coniugati per applicazioni elettrochimiche.*

Le attività di ricerca si inquadrano all'interno del progetto PRIN 2022 intitolato "Modelling and design of organic conjugated redox materials for energy-saving applications: a bottom-up strategy." coordinato dal Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" dell'Università di Bologna (PI: Dr. Daniele Fazzi), in collaborazione con il Dipartimento di Chimica, Biologia e Biochimica dell'Università di Perugia (co-Pi: Dr. Giovanni Bistoni).

L'obiettivo del progetto riguarda la modellistica, dalla scala molecolare a quella microscopica, di materiali funzionali organici per applicazioni nei settori della conversione e immagazzinamento dell'energia (es. batterie, supercapacitori), dell'elettronica organica (es. transistor elettrochimici) e della bio-sensoristica (es. elettrodi organici biocompatibili).

Il progetto prevede la modellizzazione della struttura, della morfologia e delle proprietà di trasporto di carica (sia elettronica che ionica) di materiali organici coniugati, con funzionalità redox, attraverso un approccio *bottom-up* e multi-scala, unendo diverse teorie e tecniche computazionali, spaziando dai metodi quanto-chimici, alla dinamica molecolare e al metodo Monte-Carlo cinetico.

### PIANO DI ATTIVITÀ

Il piano dell'attività dell'assegno di ricerca riguarderà la costruzione di una libreria di composti organici coniugati redox, spaziando da piccole molecole a polimeri, al fine di costituire un set di sistemi prototipi. Per ogni sistema si andranno a modellizzare le proprietà strutturali e di trasporto di carica partendo dalla singola molecola, sino ad arrivare allo stato solido. In particolare, verranno studiate le proprietà intra- e inter-molecolari. Quest'ultime, prevederanno la costruzione di cluster supra-molecolari tramite tecniche di *clustering growing* o *genetic algorithm*. Per ogni cluster, in collaborazione con l'unità Uni. Perugia, si studieranno le energie di interazione sia inter-molecolari, cioè tra molecole o segmenti polimerici, ovvero inter-molecolari, cioè tra molecole (segmenti polimerici) e ioni (es., Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, TFSI<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, etc.). Lo studio verrà eseguito tramite l'utilizzo di metodi semiempirici (es. xTB), DFT e coupled-cluster accoppiati con tecniche di *energy decomposition analysis*.

Lo studio dei cluster supramolecolari sarà il passaggio preliminare per l'investigazione delle proprietà strutturali e di trasporto di carica dei materiali allo stato solido. Partendo da strutture cristalline (se esistenti a livello sperimentale) o costruendo opportuni box di simulazione rappresentanti la morfologia - disordinata e complessa - dei materiali organici in studio, si analizzeranno dapprima le proprietà strutturali del bulk tramite tecniche di dinamica molecolare accoppiate con *network analysis*. Per i materiali allo stato solido pristini (assenza di ioni) si calcoleranno le proprietà di trasporto di carica elettronica (es. energie di riorganizzazione e *coupling integrals*), correlandole con la morfologia e l'evoluzione strutturale temporale dei sistemi. A tal fine si dovranno sviluppare nuovi metodi di analisi che uniranno la dinamica molecolare con la *network analysis*.

Durante l'attività si amplieranno e svilupperanno algoritmi e tecniche di calcolo per lo studio della diffusione di ioni in materiali organici redox (cristallini, semicristallini e amorfi). In particolare, tramite dinamica molecolare, si studieranno i cammini percolativi degli ioni e i caratteristici tempi di rilassamento (es., ione-ione, ione-sistema organico). Infine, si valuterà il coefficiente di diffusione degli ioni e si svilupperanno approcci efficaci per trattare allo stesso tempo il trasporto di carica elettronica e quello di carica ionica.

L'attività permetterà di razionalizzare le relazioni che intercorrono tra la struttura e le proprietà di trasporto di materiali organici complessi.