



## QUANTO SONO VELOCI LE MOLECOLE?

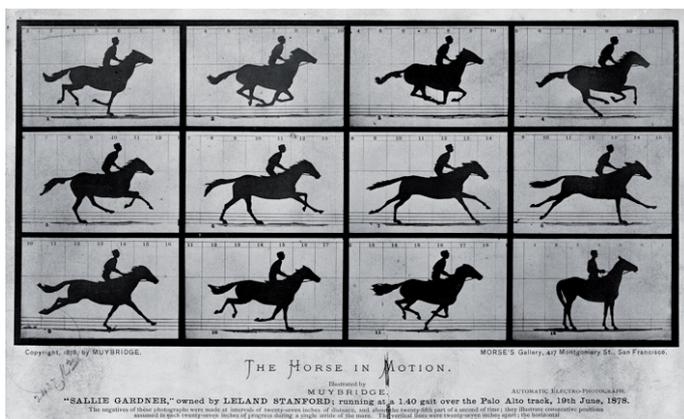
di Renato Bozio\*

Ci sono entità e fenomeni che non sono immediatamente percepibili dalla vista umana. Il caso più diffuso, e oggi più attuale, è quello delle nanoparticelle diffuse nell'atmosfera e in una miriade di prodotti di consumo. L'acuità visiva è ben al disotto di quella che sarebbe necessaria a distinguere oggetti delle dimensioni di pochi milionesimi di millimetro ( $10^{-9}$  metri).

L'altra dimensione che resta inaccessibile alla vista umana è quella del tempo, quando i fenomeni che vorremmo osservare durano molto meno del tempo richiesto per la formazione dell'immagine sulla nostra retina e per il suo trasferimento al nostro cervello. Storicamente, questo problema è stato posto già nei tempi antichi, ma una delle prime proposte di soluzione è quella che poi ha dato origine allo sviluppo della cinematografia. Mi riferisco all'esperimento fotografico condotto da Eadweard Muybridge nel 1878 e noto come *Horse in motion*. Lo scopo dell'esperimento era quello di determinare

se un cavallo al galoppo alzasse contemporaneamente tutti i quattro zoccoli dal terreno durante la propria corsa. L'occhio umano non può infatti percepirlo, data la velocità del galoppo. Le fotografie dimostrarono che effettivamente, in alcuni momenti del galoppo, tutti i quattro zoccoli dell'animale sono simultaneamente discostati dal terreno.

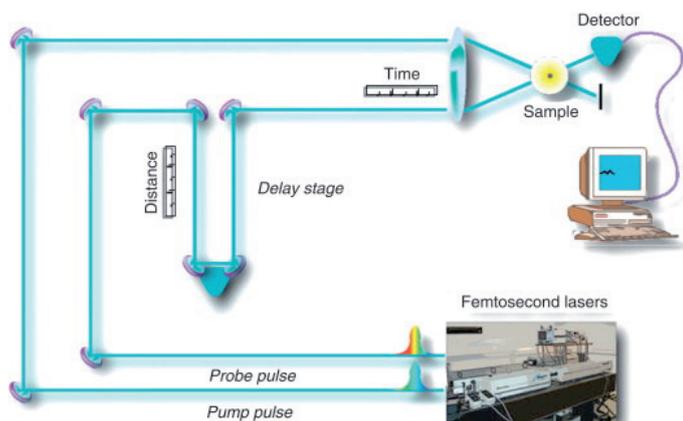
Lo sviluppo impressionante dei metodi per lo studio dei processi ultraveloci che si registra oggi si deve a quella meravigliosa invenzione che è il LASER (in italiano: Amplificazione della Luce mediante Emissione Stimolata di Radiazione). Quando nel 1960 Charles Townes annunciò questa invenzione la definì «una soluzione in cerca di un problema». E di problemi oggi il laser ne risolve una infinità. Quello di cui ci occupiamo qui è stato risolto dallo sviluppo di impulsi di luce ultracorti, fino a pochi attosecondi (1 attosecondo =  $10^{-18}$  secondi, ovvero un milionesimo di milionesimo di secondo).



Esperimento di Muybridge, 1878

Sfrondata da una molteplicità di dettagli tecnici, pure essenziali, lo schema di principio per eseguire esperimenti di spettroscopia cosiddetto *pump and probe* è quello mostrato in figura. In basso a destra (ri-dotta a un francobollo) c'è l'immagine delle sorgenti laser da cui si generano due impulsi ultracorti della durata di femtosecondi (=  $10^{-15}$  secondi) o picosecondi (=

$10^{-12}$  secondi): l'impulso di pompa (*pump*) e quello di sonda (*probe*).



Schema di principio di un esperimento pump and probe

Per evitare, per quanto possibile, di cadere in una descrizione tecnica dell'esperimento, potremmo usare una analogia che per molti di noi può suonare familiare: il gioco di *massa e pindolo* che faceva risuonare secchi colpi nei campi veneziani.



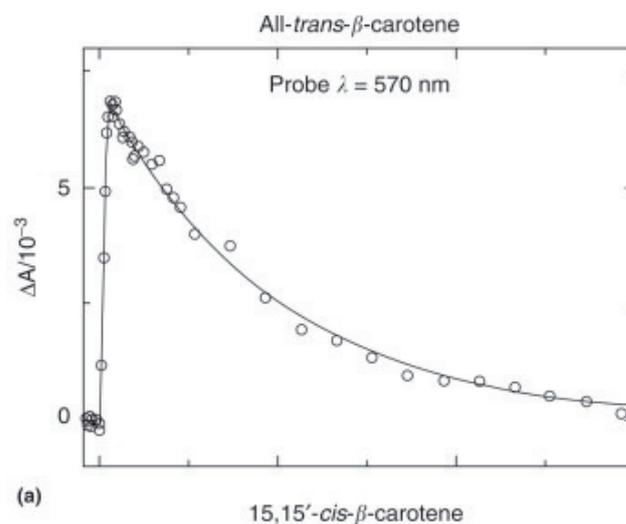
Il gioco della lippa, in veneziano massa e pindolo

*Massa e pindolo* è la denominazione veneziana del gioco della lippa che è diffuso in tutta Italia e in tutta Europa. Con il bastone lungo (*massa*) si batte sulla punta di quello piccolo (*pindolo*); quando il *pindolo* si alza da terra, si cerca di colpirlo con la *massa* e mandarlo il più lontano possibile.

I due colpi che la *massa* imprime sul *pindolo* richiamano il ruolo dei due impulsi laser di pompa e di sonda dell'esperimento *pump and probe*.

Ma l'analogia si ferma qui perché nella sua ricaduta al suolo il *pindolo* segue le leggi della dinamica newtoniana, mentre le molecole seguono le leggi della meccanica quantistica.

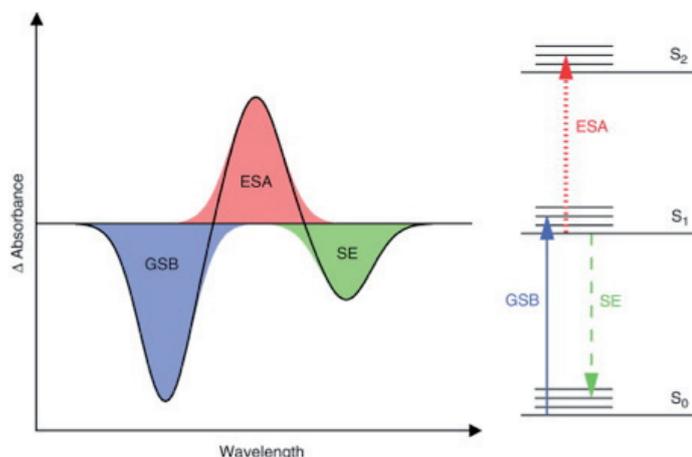
In sintesi, l'impulso di pompa trasferisce energia alle molecole che la assorbono modificando lo stato degli elettroni e accentuando il moto di vibrazione degli atomi di cui sono composte le molecole. L'impulso di sonda registra il ritorno delle molecole ad uno stato più stabile attraverso una molteplicità di meccanismi. Per far questo interroga le molecole ripetutamente nel corso del tempo sulla scala dei femto-, pico- o nano-secondi.



Decadimento nel tempo del segnale

Nel caso più comune, l'intensità del segnale che l'impulso di sonda rivela ha la forma mostrata nella figura seguente. Ad esso partecipano: una riduzione (*bleaching*) dell'usuale assorbimento (GSB, blu in figura); un nuovo assorbimento ad una diversa lunghezza d'onda che parte da un

livello molecolare superiore (ESA, rosso in figura); la restituzione di radiazione come emissione stimolata (SE, verde in figura).



Tipica forma del segnale di probe a diverse lunghezze d'onda

I meccanismi di rilassamento delle molecole possono anche includere: reazioni chimiche veloci, trasferimenti di cariche o la dispersione dell'energia assorbita verso l'ambiente (solido, liquido o biologico).

Alla relativa semplicità dei dati ottenuti non corrisponde una altrettanto facile interpretazione che in molti casi, specie nello studio dei sistemi biologici, deve appoggiarsi su complicati calcoli teorici.

Informazioni più specifiche possono essere ottenute con tecniche che utilizzano

tre o più impulsi. Esse appartengono alla famiglia dei processi cosiddetti *Four Wave Mixing* (mescolamento di quattro onde, dove tre sono gli impulsi laser e la quarta è il segnale generato).

Per dare concretezza ai brevi cenni fatti fino a qui cito solo alcuni dei molti possibili esempi nei campi della biochimica e dello studio dei materiali per l'elettronica.

Lo sviluppo delle spettroscopie a femtosecondi ha contribuito a comprendere gli eventi primari ultraveloci di trasferimento di carica nella fotosintesi naturale e quindi allo sviluppo di tecnologie bio-mimetiche per le energie rinnovabili.

Nel campo dei materiali molecolari e delle nanotecnologie per l'elettronica e per l'optoelettronica le spettroscopie laser hanno consentito di evidenziare gli effetti delle sottili interazioni tra elettroni e vibrazioni nel determinare le proprietà di trasporto delle cariche e di trasferimento dell'energia. Le conoscenze acquisite sono preziose per lo sviluppo di celle solari e dispositivi di illuminazione.

\*Renato Bozio è professore emerito di Chimica Fisica dell'Università di Padova e socio effettivo dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti